

Application # 10/633,253  
Docket # FSF-031431

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2002年 8月16日

出願番号  
Application Number:

特願2002-237328

[ST.10/C]:

[JP2002-237328]

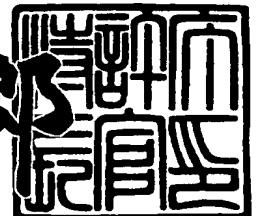
出願人  
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 6月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3049726

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-03809

【提出日】 平成14年 8月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 大関 智之

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 御舩 博幸

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 稲葉 正

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100084995

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料

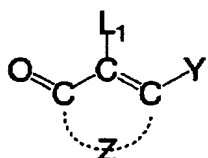
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の一面上に、少なくとも、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤、及びバインダーを含有し、有機溶媒を用いて塗布される熱現像感光材料において、1) 該感光性ハロゲン化銀がヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であり、平均粒子サイズが5nm以上80nm以下であり、かつ、2) 一般式(1)で表される化合物、またはβ-ラクタム環を有する化合物、もしくはハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物またはその前駆体の少なくとも一つを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

一般式(1)

【化 1】

一般式(1)



式中、Yは水酸基または $-NL_2L_3$ 基を表し、 $L_2$ 、 $L_3$ は同一または異なってもよく、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。

$L_1$ は硫黄含有飽和複素環残基、 $-A-S-B$ で表される基(ここでAはアルキレン基を、Bは水素原子、アルキル基またはアリール基を表す)、アルキル基、アリール基または水素原子を表す。Zは5ないし6員の炭素環を形成するのに必要な原子群を表し、この炭素環は置換基を有していてもよい。

【請求項 2】 一般式(1)の化合物の $L_1$ が硫黄含有飽和複素環残基または $-A-S-B$ で表される基である請求項1に記載の熱現像感光材料。

【請求項 3】 一般式(1)の化合物のZが6員の炭素環である請求項1または請求項2に記載の熱現像感光材料。

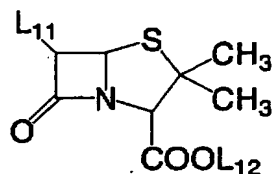
【請求項 4】 一般式(1)の化合物のYが水酸基である請求項1～請求項3に記載の熱現像感光材料。

【請求項5】  $\beta$ -ラクタム環を有する化合物がペニシリン類またはセファロスポリン類である請求項1に記載の熱現像感光材料。

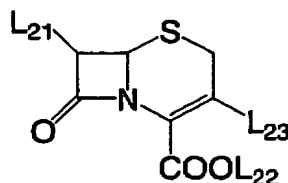
【請求項6】 ペニシリン類が下記一般式(2)、セファロスポリン類が下記一般式(3)で表される請求項5に記載の熱現像感光材料。

【化2】

一般式(2)



一般式(3)



式中、 $L_{11}$ と $L_{21}$ はアミノ基、または置換アミノ基を、 $L_{12}$ と $L_{22}$ は水素原子、アルカリ金属イオン、4級アンモニウムイオン、および炭化水素ないしヘテロ環残基を、 $L_{23}$ は、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、アシロキシ基、アシルチオ基、ホルミル基やヘテロ環残基を表す。

【請求項7】 一般式(2)と一般式(3)において、 $L_{11}$ と $L_{21}$ がアミノ基またはアシルアミノ基を、 $L_{21}$ と $L_{22}$ が水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを、 $L_{23}$ が無置換または置換されたアルキル基である請求項6に記載の熱現像感光材料。

【請求項8】 ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物が下記一般式(4)で表される化合物である請求項1に記載の熱現像感光材料。

一般式(4)  $A-(W)_n-B$

式中、Aはハロゲン化銀に吸着可能な基を含む原子群を表し、Wは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Bは還元基を表す。

【請求項9】 一般式(4)の吸着基が、メルカプト基、チオン基またはイミノ銀を生成する基である請求項8に記載の熱現像感光材料。

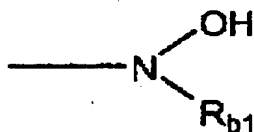
【請求項10】 一般式(4)の吸着基が、メルカプト基である請求項8および請求項9に記載の熱現像感光材料。

【請求項 1 1】 一般式 (4) の還元基が、ホルミル基、アミノ基、アセチレン基やプロパルギル基などの 3 重結合基、アルキルメルカプト基またはアリールメルカプト基である請求項 8～請求項 10 に記載の熱現像感光材料。

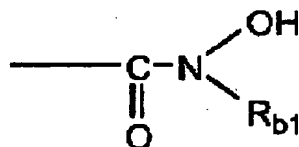
【請求項 1 2】 一般式 (4) の還元基が、下記 (B<sub>1</sub>)～(B<sub>4</sub>) で表される基から選ばれるいずれかの基である請求項 8～請求項 10 に記載の熱現像感光材料。ここで、下記 (B<sub>1</sub>)～(B<sub>4</sub>) で表される基において、R<sub>b1</sub>、R<sub>b2</sub> 及び R<sub>b3</sub> は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

【化 3】

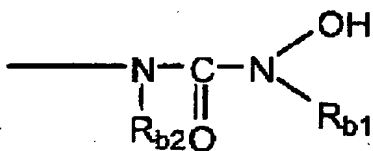
(B<sub>1</sub>)



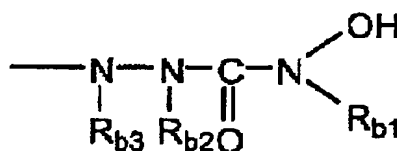
(B<sub>2</sub>)



(B<sub>3</sub>)



(B<sub>4</sub>)



【請求項 1 3】 前駆体がメルカプト基を生じる化合物である請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 1 4】 前駆体が、チアゾリウム類、チアゾリン類、チアゾリジン類、ジスルフィド類であり、とくに置換基に 3 重結合をもつチアゾリウム類である請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 1 5】 前記感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが 5 nm 以上 50 nm 以下であることを特徴とする請求項 1～請求項 1 4 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 1 6】 前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が 90 モル%以上 100 モル%以下であることを特徴とする請求項 1～請求項 1 5 のいずれかに

記載の熱現像感光材料。

【請求項 1 7】 前記バインダーとして、ポリビニルブチラールを感光性層のバインダー全組成分に対して 5 0 重量%以上 1 0 0 重量%以下含むことを特徴とする請求項 1 ～請求項 1 6 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱現像感光材料に関し、特に、医療診断用、工業写真用、印刷用、COMとして好適な熱現像感光材料に関する。さらには、医療画像用または写真製版用などに好適に利用されるレーザー露光に適した熱現像感光材料であって、経時保存安定性、および画像保存安定性に優れた熱現像感光材料に関するものである。特に、青色レーザー、および赤～赤外レーザー露光に適した熱現像感光材料に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、医療分野や印刷製版分野において環境保全、省スペースの観点から写真現像処理のドライ化が強く望まれている。これらの分野では、デジタル化が進展し、画像情報をコンピューターに取り込み、保存、そして必要な場合には加工し、通信によって必要な場所で、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより感光材料に出力し、現像して画像をその場で作成するシステムが急速に広がってきている。感光材料としては、高い照度のレーザー露光で記録することができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することが必要とされている。このようなデジタル・イメージング記録材料としては、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像のように診断能力を決定する画質（鮮鋭度、粒状性、階調、色調）の点、記録スピード（感度）の点で、不満足であり、従来の湿式現像の医療用銀塩フィルムを代替できるレベルに到達していない。

【0 0 0 3】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許 3 1 5 2 9 0 4 号、同 3 4 5 7 0 7 5 号の各明細書および B. シェリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 2 頁、1 9 9 6 年) に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、感光性ハロゲン化銀、還元剤、還元可能な銀塩 (例、有機銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。

## 【 0 0 0 4 】

熱現像感光材料は、画像露光後、高温 (例えば 8 0 °C 以上) に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。その結果、露光領域に黒色の銀画像が形成される。熱現像感光材料は、米国特許 2910377 号、特公昭 43-4924 号をはじめとする多くの文献に開示されている。

## 【 0 0 0 5 】

上記のような熱現像感光材料においては、バインダーとして熱現像温度より低い領域にガラス転移点を有するポリマーが用いられる。

## 【 0 0 0 6 】

一方、レーザー光としては、ガスレーザー ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He-Ne}$ ,  $\text{He-Cd}$ )、YAG レーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが一般に用いられている。半導体レーザーと第 2 高調波発生素子などを用いられている。発光波長域も青領域から赤外領域まで幅広い波長領域のレーザーが用いられている。中でも、赤外半導体レーザーは、安価で安定した発光が得られることから特にコンパクトで操作性が良く、手軽に設置場所を選ばないレーザー画像出力システムの設計に適している。熱現像感光材料としてはそのために赤外感光性が要求される。赤外感度を高めるための努力が種々なされてきた。しかしながら、赤外分光増感は一般には不安定で感光材料の保存中に分解して感度が低下する問題を有しており



、高感度化とともにその保存安定性の改良が求められてきた。

【0007】

また、近年、青色半導体レーザーが開発され、高精細の画像記録が可能になり、記録密度の増加、および長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大し、それに対応した熱現像画像記録材料が求められた。

【0008】

ヨウ化銀写真乳剤の感度を増加させる手段としては、ジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス 8巻、119頁、1960年発行、や同28巻、163頁、1980年発行、フォトグラフィック サイエンス アンド エンジニアリング 5巻、216頁、1961年発行などにおいて、亜硝酸ナトリウム、ピロガロール、ハイドロキノンなどのハロゲン受容体や硝酸銀水溶液への浸漬や、pAg 7.5で硫黄増感することなどにより、増感することが知られていた。しかし、実施例に示した様にこれらのハロゲン受容体の増感効果は、本発明が対象とする熱現像感光材料においてはその効果は非常に小さく極めて不十分であった。そのために、高ヨウ化銀を用いた熱現像感光材料において大幅に感度が增加できる技術の開発が熱望されてきた。

【0009】

特に、有機溶剤を塗布溶媒に用いた熱現像感光材料の場合、有機溶剤が種々の化学増感剤のハロゲン化銀粒子への吸着を阻害するため、増感効果を十分に発揮できできず、高感度化が困難な課題であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、前記従来における諸問題を解決し、レーザー露光用に十分な感度を有し、迅速に現像でき高い画像濃度が得られ、画像の保存安定性に優れた熱現像感光材料を提供することを課題とする。特に、有機溶媒塗布型熱現像感光材料におけるこれらの改良に関するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

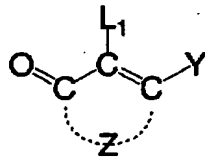
本発明者の上記課題は、下記的手段により達成されることを見い出した。

1) 支持体の一方面上に、少なくとも、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤、及びバインダーを含有し、有機溶媒を用いて塗布される熱現像感光材料において、該感光性ハロゲン化銀がヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であり、平均粒子サイズが5nm以上80nm以下であり、かつ、一般式(1)で表される化合物、またはβ-ラクタム環を有する化合物、もしくはハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物またはその前駆体の少なくとも一つを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【0012】

【化4】

一般式(1)



【0013】

式中、Yは水酸基または $-NL_2L_3$ 基を表し、 $L_2$ 、 $L_3$ は同一または異なってもよく、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。

$L_1$ は硫黄含有飽和複素環残基、 $-A-S-B$ で表される基(ここでAはアルキレン基を、Bは水素原子、アルキル基またはアリール基を表す)、アルキル基、アリール基または水素原子を表す。Zは5ないし6員の炭素環を形成するのに必要な原子群を表し、この炭素環は置換基を有していてもよい。

2) 一般式(1)の化合物の $L_1$ が硫黄含有飽和複素環残基または $-A-S-B$ で表される基である1)に記載の熱現像感光材料。

3) 一般式(1)の化合物のZが6員の炭素環である1)または2)に記載の熱現像感光材料。

4) 一般式(1)の化合物のYが水酸基である1)～3)に記載の熱現像感光材料。

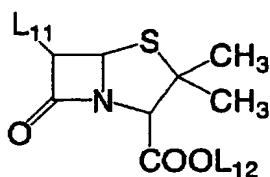
5) β-ラクタム環を有する化合物がペニシリン類またはセファロスポリン類である1)に記載の熱現像感光材料。

6) ペニシリン類が下記一般式(2)、セファロスポリン類が下記一般式(3)で表される5)に記載の熱現像感光材料。

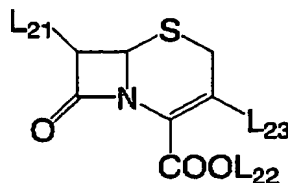
【0014】

【化5】

一般式(2)



一般式(3)



【0015】

式中、 $L_{11}$ と $L_{21}$ はアミノ基、または置換アミノ基を、 $L_{12}$ と $L_{22}$ は水素原子、アルカリ金属イオン、4級アンモニウムイオン、および炭化水素ないしヘテロ環残基を、 $L_{23}$ は、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリーロチオ基、アシロキシ基、アシルチオ基、ホルミル基やヘテロ環残基を表す。

7) 一般式(2)と一般式(3)において、 $L_{11}$ と $L_{21}$ がアミノ基またはアシルアミノ基を、 $L_{12}$ と $L_{22}$ が水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを、 $L_{23}$ が無置換または置換されたアルキル基である6)に記載の熱現像感光材料。

8) ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物が下記一般式(4)で表される化合物である1)に記載の熱現像感光材料。

一般式(4)  $A-(W)n-B$

式中、Aはハロゲン化銀に吸着可能な基を含む原子群を表し、Wは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Bは還元基を表す。

9) 一般式(4)の吸着基が、メルカプト基、チオン基またはイミノ銀を生成する基であり、好ましくはメルカプト基とチオン基、特にメルカプト基である8)に記載の熱現像感光材料。

10) 一般式(4)の吸着基が、メルカプト基である8)および9)に記載

の熱現像感光材料。

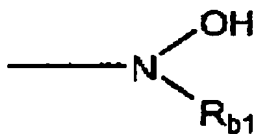
11) 一般式(4)の還元基が、ホルミル基、アミノ基、アセチレン基やプロパルギル基などの3重結合基、アルキルメルカプト基またはアリールメルカプト基である8)～10)に記載の熱現像感光材料。

12) 一般式(4)の還元基が、下記(B<sub>1</sub>)～(B<sub>4</sub>)で表される基から選ばれるいずれかの基である8)～10)に記載の熱現像感光材料。ここで、下記(B<sub>1</sub>)～(B<sub>4</sub>)で表される基において、R<sub>b1</sub>、R<sub>b2</sub>及びR<sub>b3</sub>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

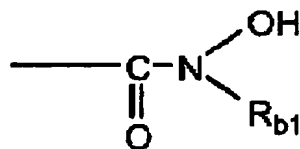
【0016】

【化6】

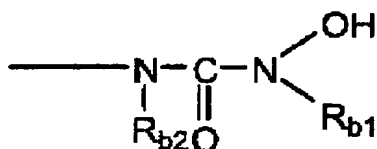
(B<sub>1</sub>)



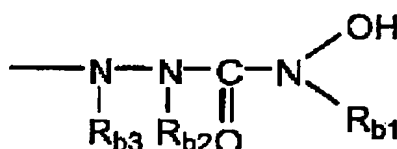
(B<sub>2</sub>)



(B<sub>3</sub>)



(B<sub>4</sub>)



【0017】

13) 前駆体がメルカプト基を生じる化合物である1)に記載の熱現像感光材料。

14) 前駆体が、チアゾリウム類、チアゾリン類、チアゾリジン類、ジスルフィド類であり、とくに置換基に3重結合をもつチアゾリウム類(ベンゾチアゾリウム類やナフトベンゾチアゾリウムも含む)である1)に記載の熱現像感光材料。

15) 前記感光性ハロゲン化銀の平均粒子サイズが5nm以上50nm以下であることを特徴とする1)～14)に記載の熱現像感光材料。

16) 前記感光性ハロゲン化銀のヨウ化銀含有率が90モル%以上100モル%以下であることを特徴とする1)～15)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

17) 前記バインダーとして、ポリビニルブチラルを感光性層のバインダー全組成分に対して50重量%以上100重量%以下含むことを特徴とする1)～16)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

# 1. 熱現像感光材料

本発明の熱現像感光材料は、支持体の少なくとも一方面上にヨウ化銀含有率が40モル%～100モル%で赤外増感された感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する画像形成層を有している。画像形成層は単層であっても複数数の層より構成されても良い。また、画像形成層の上に中間層や表面保護層、あるいはその反対面にバック層やバック保護層などを有してもよい。画像形成層、または隣接層には一般式(1)で表される化合物、またはβ-ラクタム環を有する化合物、もしくはハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物またはその前駆体の少なくとも一つを含有する。

これらの各層の構成、およびその好ましい成分について詳しく説明する。

【0019】

## 1-1. 画像形成層

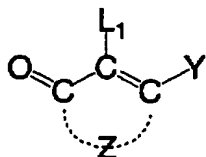
### 1-1-1. 一般式(1)の化合物とβ-ラクタム環を有する化合物

まず、本発明の一般式(1)の化合物について詳しく説明する。

【0020】

【化7】

一般式(1)



## 【0021】

式中、Yは水酸基または $-NL_2L_3$ 基を表し、 $L_2$ 、 $L_3$ は同一または異なっているてもよく、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。

$L_1$ は硫黄含有飽和複素環残基、 $-A-S-B$ で表される基（ここでAはアルキレン基を、Bは水素原子、アルキル基またはアリール基を表す）、アルキル基、アリール基または水素原子を表す。

Zは5ないし6員の炭素環を形成するのに必要な原子群を表し、この炭素環は置換基を有していてもよい。

## 【0022】

次に一般式(1)について詳細に説明する。

一般式(1)中、Yは水酸基または $-NL_2L_3$ 基を表す。ここで $L_2$ と $L_3$ は同一または異なっているてもよく、水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1ないし5のもので、具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基など）またはアリール基（好ましくはフェニル基）を表し、より好ましくは $L_2$ 、 $L_3$ の一方が水素原子の場合である。

## 【0023】

$L_1$ の硫黄含有飽和複素環残基とは、少なくとも1個の硫黄原子を環構成原子の一つとして含有する飽和複素環残基をいい、好ましくは該硫黄原子を含めて5ないし6員の環員数を持ち、かつ硫黄原子の隣の炭素原子で一般式(1)の炭素環に結合する飽和複素環残基である。具体的には2-テトラヒドロチエニル基、2-テトラヒドロチオピラニル基などをあげることができる。この複素環残基は、メチル基、エチル基、メトキシ基、アセトアミド基などの置換基を有しても良い。

$L_1$ の $-A-S-B$ で表される基で表される基におけるAのアルキレン基としては例えばメチレン基である。Bのアルキル基としては炭素数1ないし12のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基などがある。またBのアリール基としてはフェニル基が好ましい。 $-A-S-B$ で表される基の具体例としては、メルカプトエチル基、エチルチオメチル基、ドデシルチオメチル基、フェニルチオメチル基がある。

$L_1$  のアルキル基は例えばメチル基、エチル基などが、アリール基としては例えばフェニル基がある。

$L_1$  としては硫黄含有飽和複素環残基と  $-A-S-B$  で表される基が好ましく、硫黄含有飽和複素環残基がとくに好ましい。

【0024】

一般式中の  $Z$  は 5 ないし 6 員の炭素環を形成するのに必要な原子群を、すなわちシクロペンテンまたはシクロヘキセン環を形成する基を表す。この炭素環は  $Z$  上に 1 個以上の置換基を有していてもよく、置換基としてはアルキル基（例えばメチル基、エチル基など）やアリール基（例えば、フェニル基、*p*-トリル基、*p*-メトキシフェニル基、3,4-ジクロロフェニル基など）があげられる。

【0025】

一般式 (1) において、 $Y$  が水酸基の場合は、1,3-ジオン体の、また  $Y$  が  $NL_2L_3$  基で  $L_2$ ,  $L_3$  の少なくとも一方が水素原子の場合は、1-イミノ-3-オン体の互変異性体の構造を各々とり得る。

なお、一般式 (1) の化合物は適当な塩酸塩、硫酸塩などの無機塩や酢酸などの有機塩の塩の形で使用してもよい。

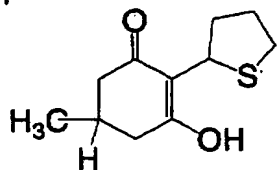
一般式 (1) の化合物の合成については、特公昭 60-24459 号の記載を参考にすることができる。

本発明の一般式 (1) の化合物について具体例を以下に示す

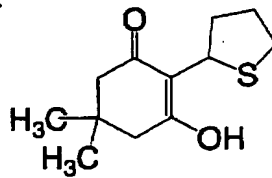
【0026】

【化 8】

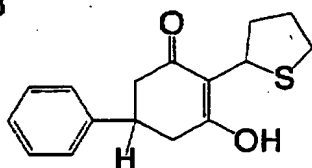
I-1



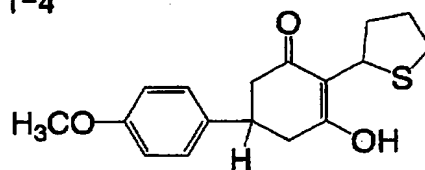
I-2



I-3



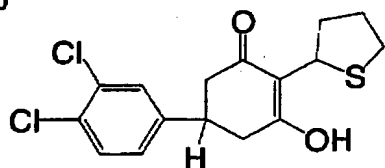
I-4



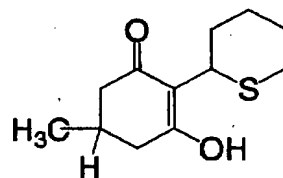
【0027】

【化 9】

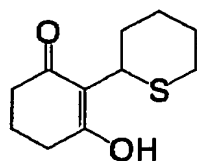
I-5



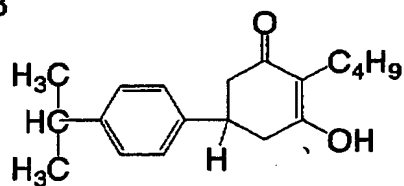
I-6



I-7



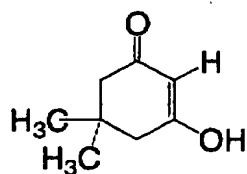
I-8



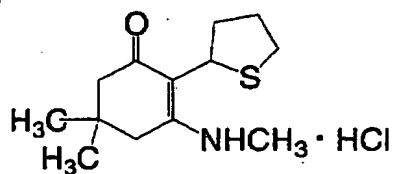
【0028】

【化 10】

I-9



I-10

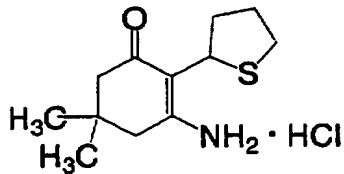


【0029】

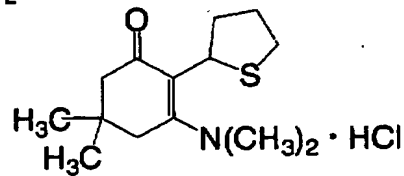


【化 1 1】

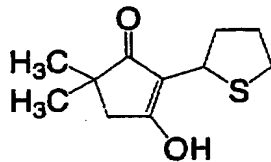
I-11



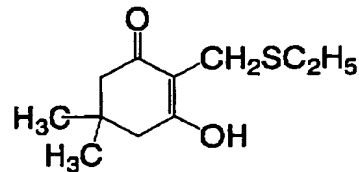
I-12



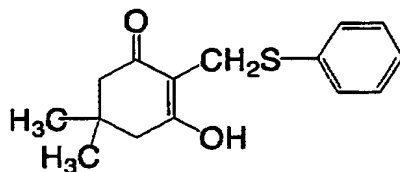
I-13



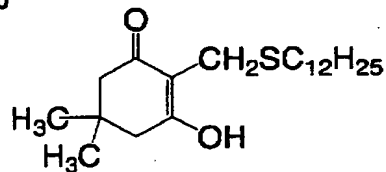
I-14



I-15



I-16



【0 0 3 0】

次に本発明のβ-ラクタム環を有する化合物について説明する。

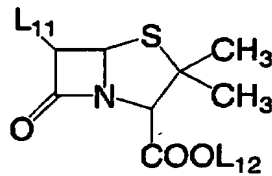
【0 0 3 1】

本発明でいうβ-ラクタム環を有する化合物とは、分子中にβ-ラクタム環を有するいわゆる抗生物質であり、ペニシリン類Penicillin、セファロスポリン類Cephalosporin、ノカルディシン類Norcadicin、オキサペナム類Oxapenam、やカルバペナム類Carbapenamがあり、特にペニシリン類とセファロスポリン類が代表化合物であり好ましい。さらに本発明で好ましいペニシリン類を下記一般式（2）に、好ましいセファロスポリン類を下記一般式（3）で表すことが出来る。

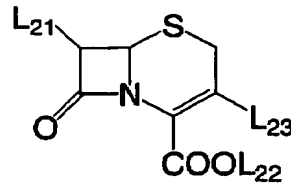
【0 0 3 2】

【化 1 2】

一般式 (2)



一般式 (3)



【0033】

式中、L11とL21はアミノ基、または置換アミノ基（例えばアシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基など）を表す。

L12とL22は水素原子、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオンなど）、4級アンモニウムイオン（例えばアンモニウムイオン、テトラメチルアンモニウムイオンなど）、および炭化水素ないしヘテロ環残基（例えばメチル基、エチル基、ベンジル基、フタルイミドメチル基、サクシンイミドメチル基など）を表す。L23は、水素原子、ハロゲン原子（例えば塩素原子）、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルキル基（例えばメチル基）、アルコキシ基（例えばエトキシ基）、アリーロキシ基（例えばフェノキシ基）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基）、アリーロチオ基（例えばフェニルチオ基）、アシロキシ基（例えばアセトキシ基）、アシルチオ基（例えばアセチルチオ基）、ホルミル基やヘテロ残基（例えばピリジニオ基）を表す。

特に、L11とL21はアミノ基またはアシルアミノ基が好ましく、L21とL22は水素原子、アルカリ金属イオンとアンモニウムイオンが好ましく、L23は無置換または置換されたアルキル基が好ましい。

本発明で好ましいペニシリン類やその合成法については特公昭59-30259号を、セファロスポリン類やその合成法については同59-30258号をおのおの参考にすることができる。

【0034】

以下にペニシリン類の具体例を列举する。

2-1. 6-アミノペニシリン酸

- 2-2. ペニシリンG
- 2-3. ペニシリンX
- 2-4. ペニシリンK
- 2-5. ペニシリンV
- 2-6. 6-ピペラジノメチレンアミノペニシラン酸
- 2-7. フェノキシメチルペニシリン
- 2-8. メチシリン
- 2-9. アンピシリン
- 2-10. カルベニシリン
- 2-11. シクラシリン
- 2-12. スルベニシリン
- 2-13. アモキシシリン
- 2-14. ピペラシリン
- 2-15. 6-プロポルチオアセチルアミノペニシラン酸

【0035】

以下にセファロスポリン類の具体例をあげる。

- 3-1. 7-アミノセファロスポラン
- 3-2. デアセチルセファロスポリンC
- 3-3. セファロリジン
- 3-4. セファロシン
- 3-5. セファレキシン
- 3-6. 7-(5-カルボキシー-5-フタルイミドアミド)セファロスポラン酸
- 3-7. セファセトリール
- 3-8. セフスロジン
- 3-9. セファゾリン
- 3-10. 7-ピペリジノメチレンアミノセファロスポラン酸
- 3-11. 7-アセトアセタミド-3-アセトキシメチルセフ-3-エム-4-カルボン酸
- 3-12. 3-アセトキシメチル-7-[ [2-(2,6-ジメチルフェニルア

ミノ)チアゾール-4-イル]アセタミド]セム-3-エム-4-カルボン酸ナトリウム塩

【0036】

一般式(1)の化合物ないしβ-ラクタム環を有する化合物は、それぞれ単独で添加することも、併用して添加することも可能である。

【0037】

本発明の一般式(1)の化合物ないしβ-ラクタム環を有する化合物の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子などにより変わるが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ~1モル、性能及びコストの観点から好ましくは $10^{-5}$ ~ $10^{-1}$ モル、より好ましくは $10^{-4}$ ~ $10^{-2}$ モル程度を用いることが出来る。

【0038】

本発明の一般式(1)の化合物ないしβ-ラクタム環を有する化合物は、塗布に用いられる有機溶媒あるいはそれと混和しうる適当な有機溶環、たとえばアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などのうちで、写真特性に悪い影響を与えない溶媒に溶解して添加することができる。

【0039】

本発明の一般式(1)の化合物ないしβ-ラクタム環を有する添加時期は、高ヨウ化銀乳剤の粒子形成後から塗布直前までのいずれの時期でもよいが、好ましいのは化学増感開始前から塗布直前までの時期で、とくに塗布直前が好ましい。

【0040】

1-1-2. ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物(1)

本発明のハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物について詳しく説明する。

【0041】

本発明で用いられるハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物の一つの群としては、下記一般式(4)で表される化合物を用いることができる。

【0042】

一般式(4)  $A-(W)_n-B$

【0043】

式中、Aはハロゲン化銀に吸着可能な基を含む原子群を表わし、Wは2価の連結基を表わし、nは0または1を表わし、Bは還元基を表わす。

次に一般式(4)について詳細に説明する。

一般式(4)中、Aで表されるハロゲン化銀に吸着可能な基を含む原子群としては具体的にはメルカプト化合物(メルカプトテトラゾール基、メルカプトトリアゾール基、メルカプトイミダゾール基、メルカプトチアジアゾール基、メルカプトオキサジアゾール基、メルカプトベンズチアゾール基、メルカプトベンズオキサゾール基、メルカプトベンズイミダゾール基、メルカプトテトラアザインデン基、メルカプトピリジル基、メルカプトアルキル基、メルカプトフェニル基等)、チオン化合物(チアゾリン-2-チオン基、イミダゾリン-2-チオン基、ベンズイミダゾリン-2-チオン基、ベンズチアゾリン-2-チオン基、チオ尿素基、チオアミド基等)、イミノ銀を形成する化合物(ベンゾトリアゾール基、テトラゾール基、ヒドロキンチトラアザインデン基、ベンゾイミダゾール基等)、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物やベンゾオキサゾール等があげられる。なかでも、メルカプト化合物とチオン化合物が好ましい。

#### 【0044】

一般式(4)中、Wで表される2価の連結基は炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子から構成される2価の連結基を表わし、具体的には炭素数1~20のアルキレン基(メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等)、炭素数6~20のアリーレン基(フェニレン基、ナフチレン基等)、 $-\text{CONR}_1-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}_3-$ 、 $-\text{NR}_4\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}_5\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}_6\text{CONR}_7-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 等があげられる。 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ または $\text{R}_7$ は水素原子、脂肪族基または芳香族基を表わす。

#### 【0045】

一般式(4)において、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ または $\text{R}_7$ で表される脂肪族基は好ましくは、炭素数1~30のものであって特に炭素数1~20の直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基である。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基としては例え

ば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基、プロパルギル基、3-ペンチニル基、ベンジル基等である。

## 【0046】

一般式(4)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ または $R_7$ で表される芳香族基は好ましくは、炭素数6～30のものであって、特に炭素数6～20の単環または縮環のアリール基であり、例えばフェニル基、ナフチル基等である。

前記の各基は各々が組み合わされて2価の連結基を形成してもよい。

一般式(4)中、Bで表される還元基はハロゲン化銀を還元しうる官能基ならよく具体的にはホルミル基、アミノ基、アセチレン基やプロパルギル基などの3重結合基、アルキルメルカプト基やアリールメルカプト基などがあげられる。なかでもホルミル基、アミノ基、3重結合基が好ましい。

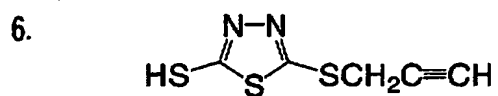
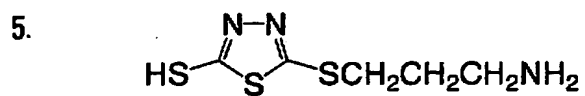
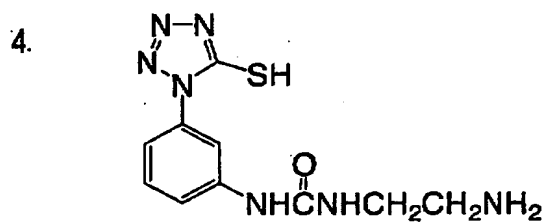
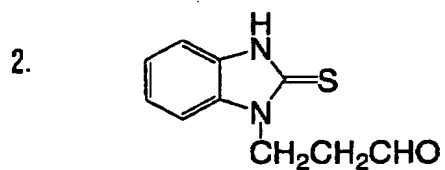
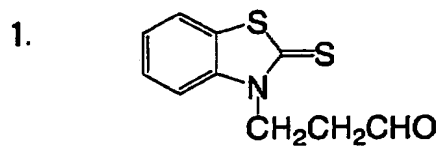
## 【0047】

ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物の前駆体としては、例えば、チアゾリウム類(ベンゾチアゾリウム類やナフトチアゾリウム類も含む)、チアゾリン類、チアゾリジン類、といった加水分解反応により吸着基のメルカプト基と還元基のホルミル基を生成するものや、ジスルフィド基が開裂して吸着基のメルカプト基を生成する還元基をもつジスルフィド化合物などを挙げることができ、ハロゲン化銀乳剤に添加したとき、一般式(4)の化合物を放出するものであり、チアゾリウム類の場合は、置換基に3重結合を有するものが好ましい。

以下に本発明の化合物の具体例を示すが、本発明の化合物はこれに限定されるものではない。

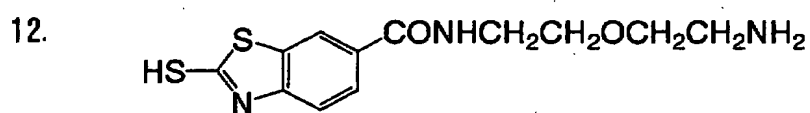
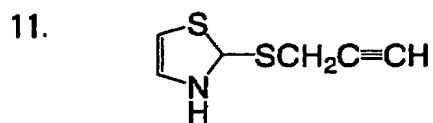
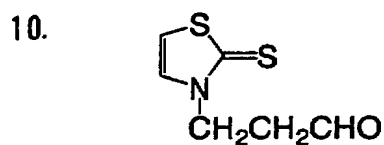
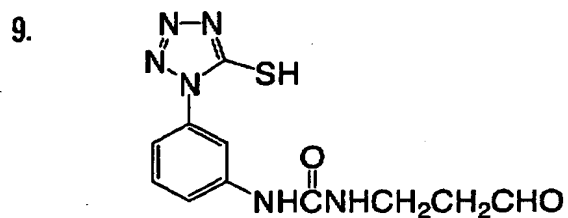
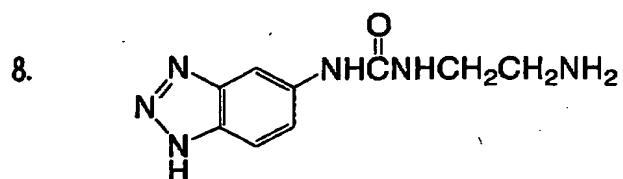
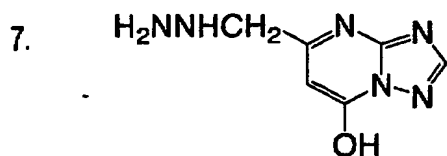
## 【0048】

【化 13】



【0049】

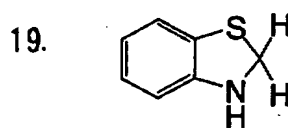
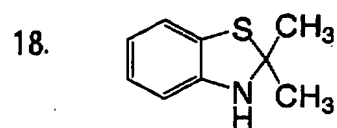
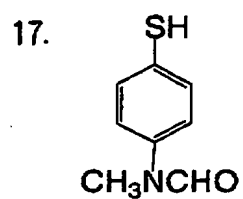
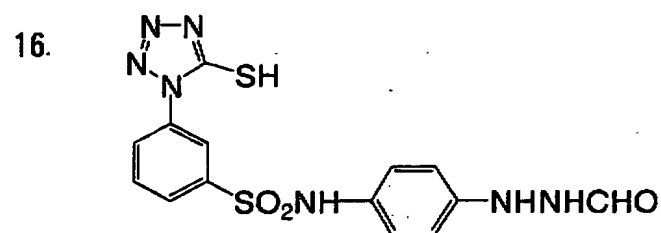
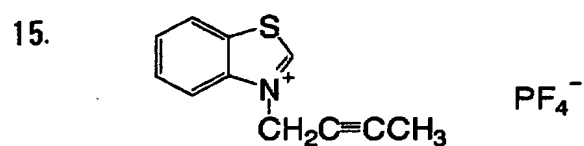
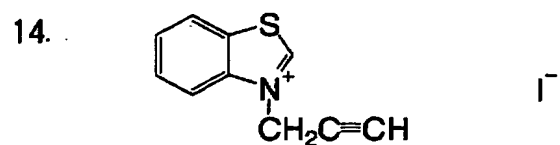
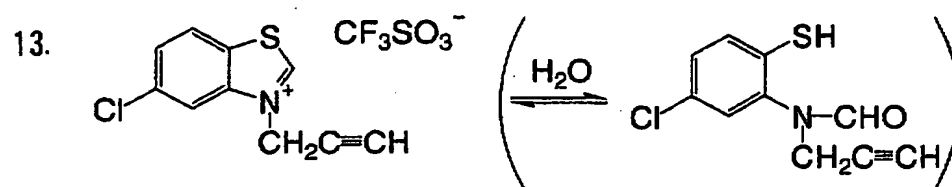
【化 14】



【0050】

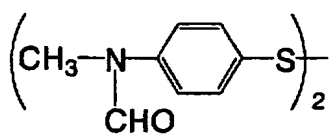
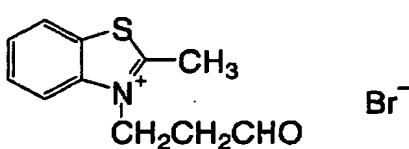
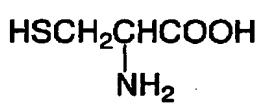
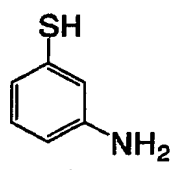
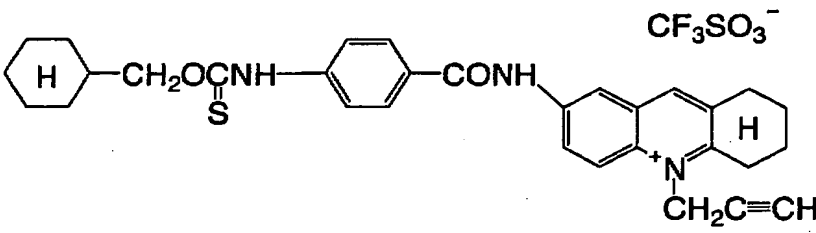
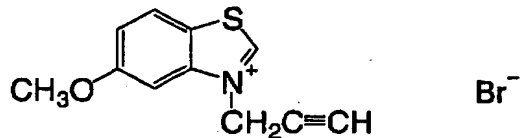


【化 15】



【0051】

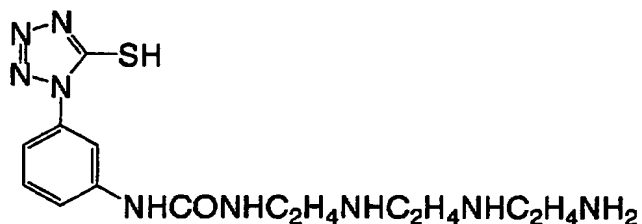
【化 16】

20. 
21. 
22. 
23. 
24. 
25. 

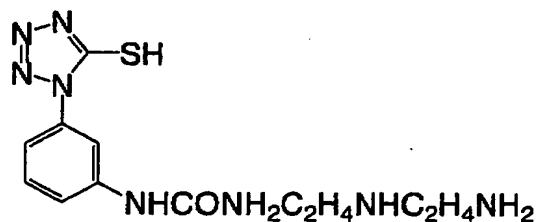
【0052】

【化 17】

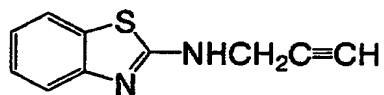
26.



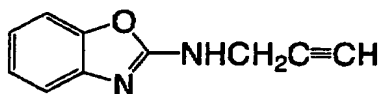
27.



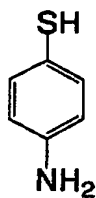
28.



29.



30.



【0053】

1-1-3. ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物(2)

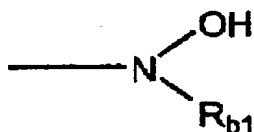
本発明のハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物のもう一つの好ましい化合物群は、一般式(4)において還元基Bとして下記の下記(B<sub>1</sub>)～(B<sub>4</sub>)で表される基から選ばれるいずれかの基を有する化合物である。ここで、下記(B<sub>1</sub>)～(B<sub>4</sub>)で表される基において、R<sub>b1</sub>、R<sub>b2</sub>及びR<sub>b3</sub>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基またはヘテ

口環基を表す。

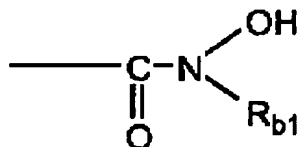
【0054】

【化18】

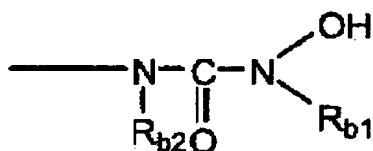
(B<sub>1</sub>)



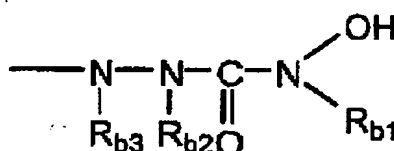
(B<sub>2</sub>)



(B<sub>3</sub>)



(B<sub>4</sub>)



【0055】

((B<sub>1</sub>) ~ (B<sub>4</sub>))における、R<sub>b1</sub>、R<sub>b2</sub>及びR<sub>b3</sub>で表されるアルキル基は、炭素数1~20の置換または無置換のアルキル基（例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、シクロプロピル、i-ブチル、シクロヘキシル、t-オクチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、ベンジル）が好ましく、更に好ましくは無置換の直鎖のアルキル基であり、最も好ましくはメチル基である。

【0056】

R<sub>b1</sub>、R<sub>b2</sub>及びR<sub>b3</sub>で表されるアルケニル基は、炭素数2~20の置換または無置換のアルケニル基（例えばビニル、アリル、2-ブテニル、オレイル、i-プロペニル）が好ましく、更に好ましくは無置換の直鎖のアルケニル基であり、最も好ましくはアリルである。

R<sub>b1</sub>、R<sub>b2</sub>及びR<sub>b3</sub>で表されるアルキニル基は、炭素数2から20の置換または無置換のアルキニル基（例えばエチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基）が好ましく、更に好ましくは無置換の直鎖のアルキニル基である。

R<sub>b1</sub>、R<sub>b2</sub>及びR<sub>b3</sub>で表されるアリール基は、炭素数6~20の置換または無置換のアリール基（例えばフェニル、ナフチル）が好ましく、更に好ましくは置

換または無置換のフェニルである。

## 【0057】

$R_{b1}$ 、 $R_{b2}$ 及び $R_{b3}$ で表されるヘテロ環基は、炭素数3から20の5もしくは6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基（例えば2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）が好ましく、更に好ましくは芳香族のヘテロ環基である。これらの基は、置換基を有していてもよい。これらの置換基としては、 $R_2$ で示したような置換基が挙げられる。

$R_{b1}$ として好ましくは水素原子またはアルキル基であり、より好ましくはアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。

$R_{b2}$ 及び $R_{b3}$ として好ましくは、それぞれ水素原子またはアルキル基であり、より好ましくは水素原子である。

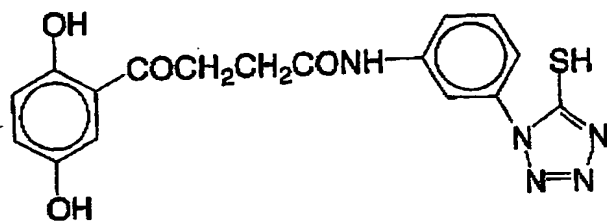
## 【0058】

以下に化合物の好ましい具体例（例示化合物（I-1）～（I-67））を示すが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

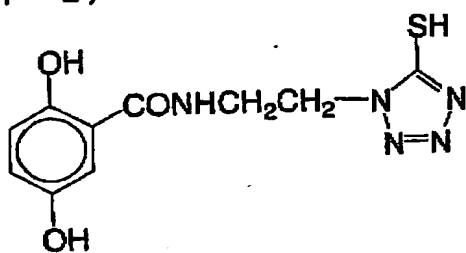
## 【0059】

【化 19】

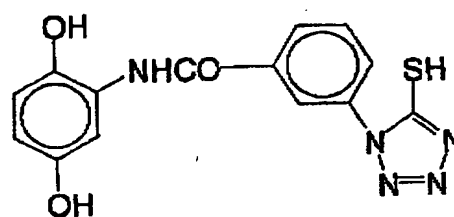
1-1)



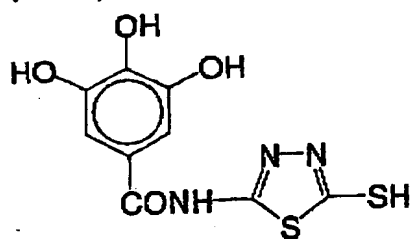
1-2)



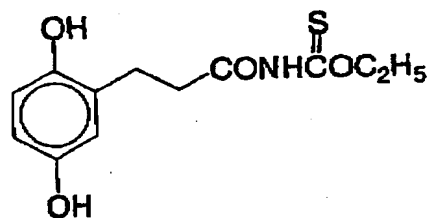
1-3)



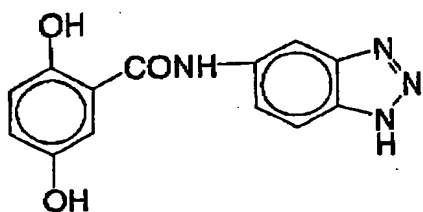
1-4)



1-5)



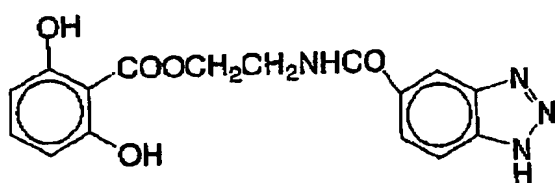
1-6)



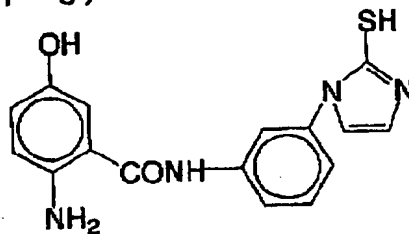
【0060】

【化 20】

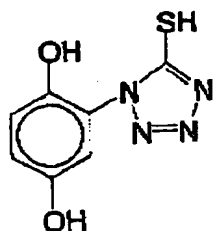
1-7)



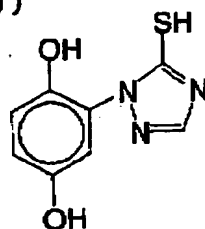
1-8)



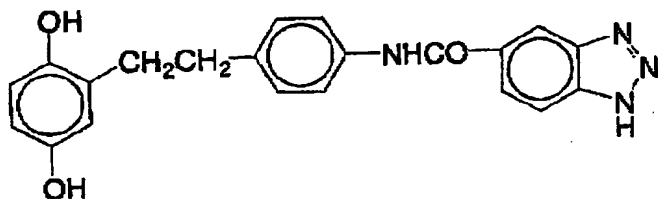
1-9)



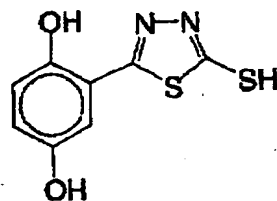
1-10)



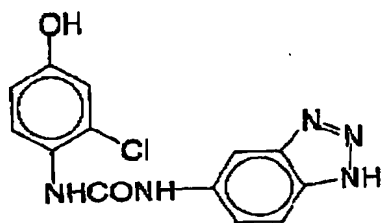
1-11)



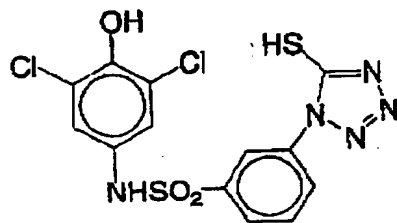
1-12)



1-13)



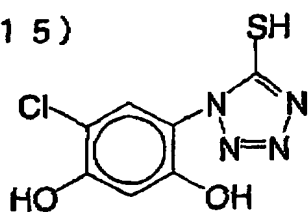
1-14)



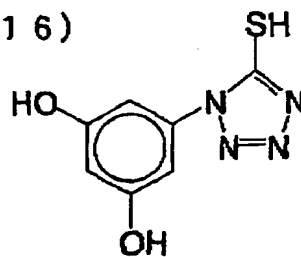
【0061】

【化 21】

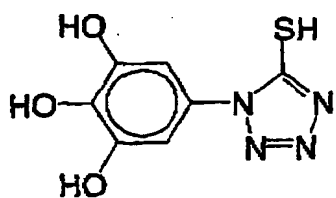
1-15)



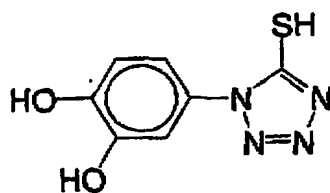
1-16)



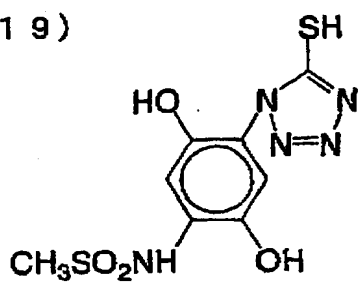
1-17)



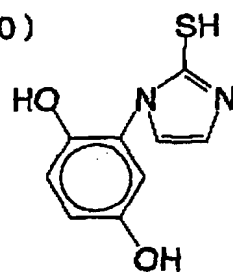
1-18)



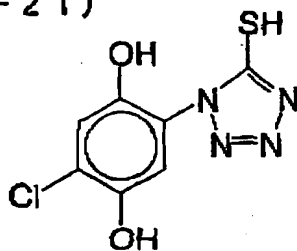
1-19)



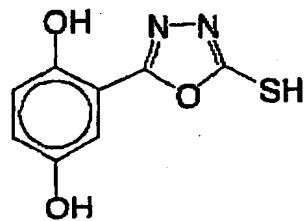
1-20)



1-21)



1-22)

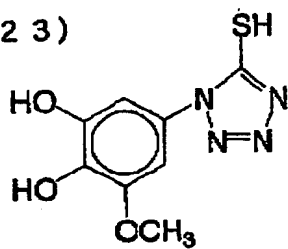


【0062】

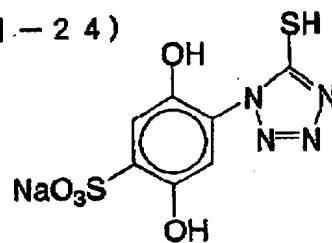


【化 22】

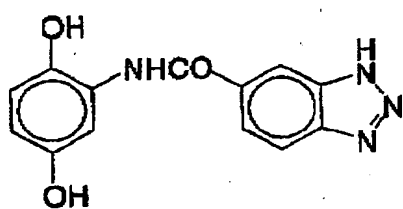
1-23)



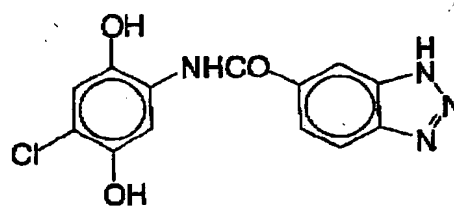
1-24)



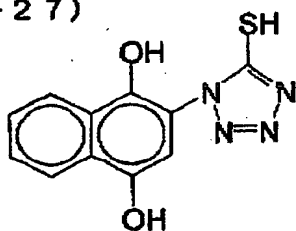
1-25)



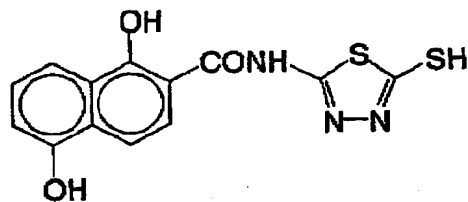
1-26)



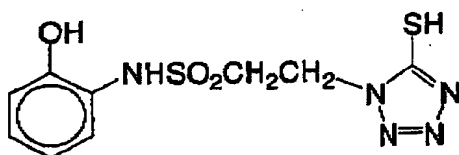
1-27)



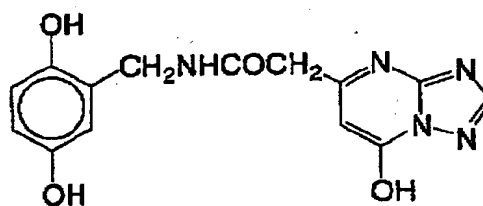
1-28)



1-29)



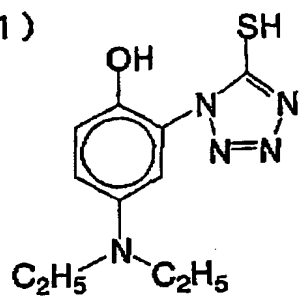
1-30)



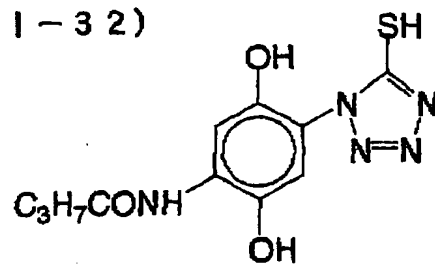
【0063】

【化 23】

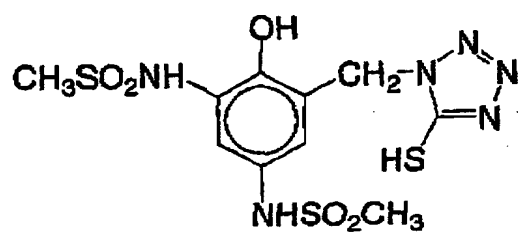
1-31)



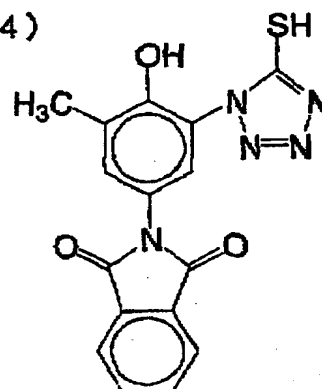
1-32)



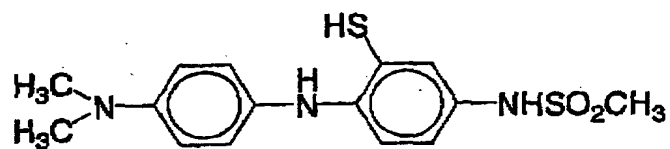
1-33)



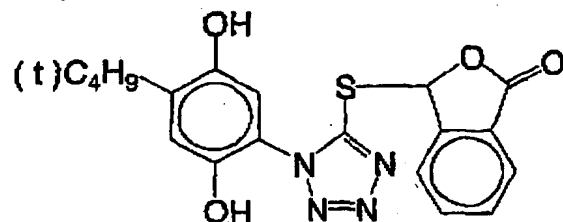
1-34)



1-35)



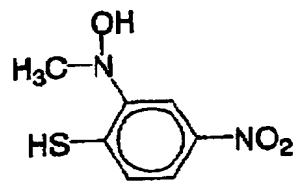
1-36)



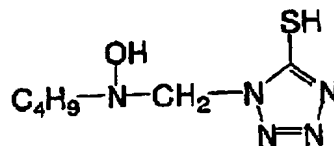
【0064】

【化 24】

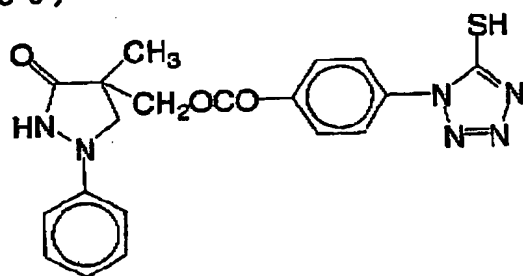
1-37)



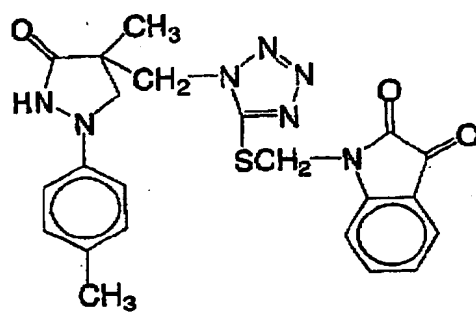
1-38)



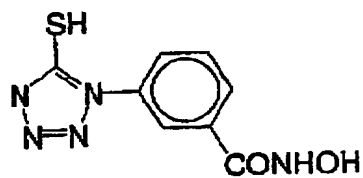
1-39)



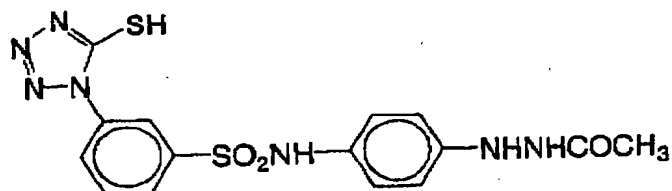
1-40)



1-41)



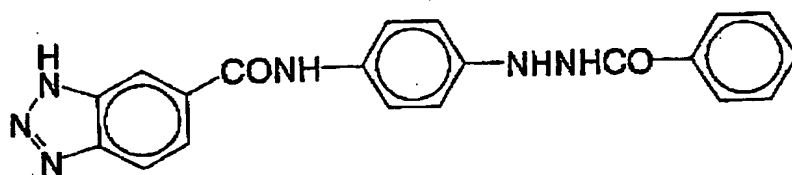
1-42)



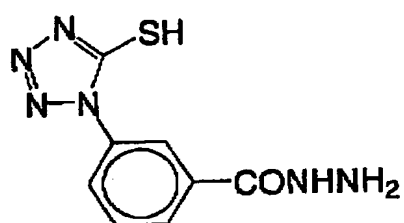
【0065】

【化 25】

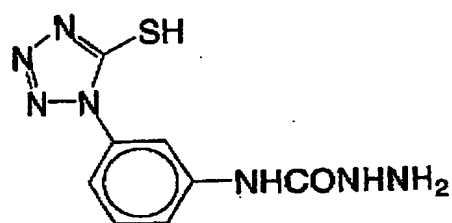
I-43)



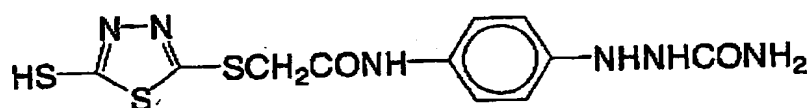
I-44)



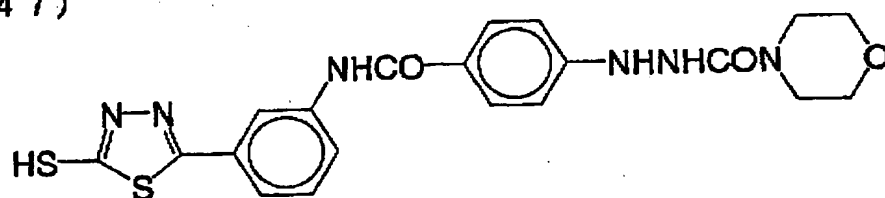
I-45)



I-46)



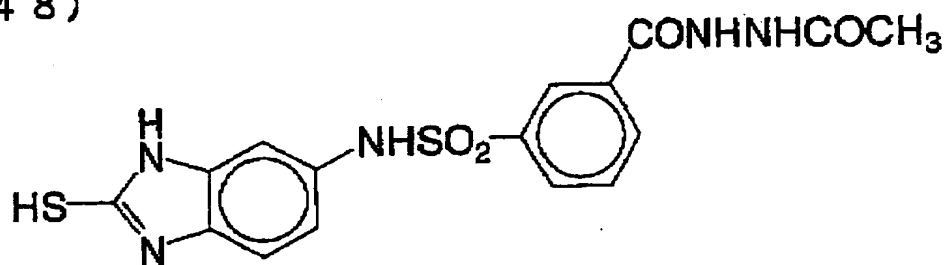
I-47)



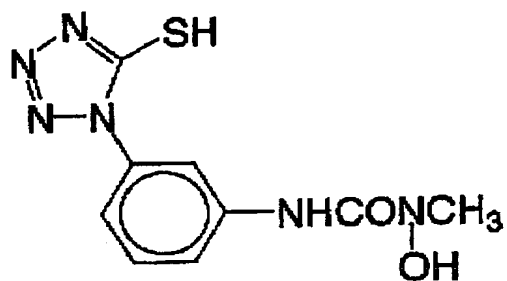
【0066】

【化 26】

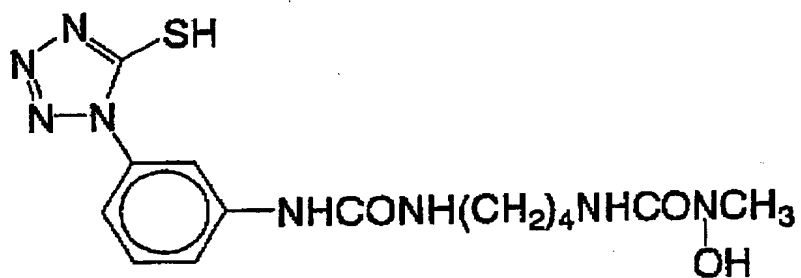
1-48)



1-49)



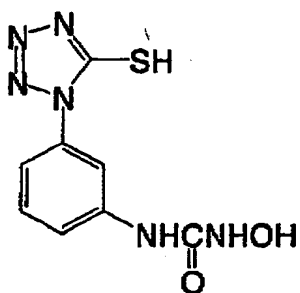
1-50)



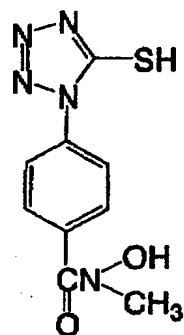
【0067】

【化 27】

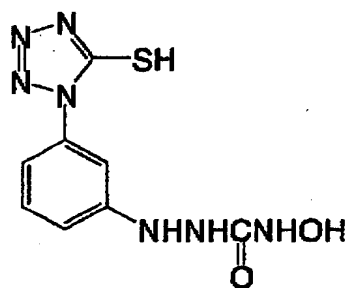
I-51)



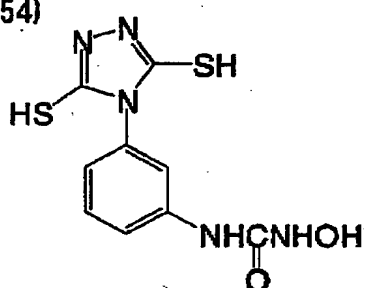
I-52)



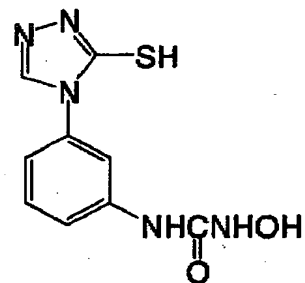
I-53)



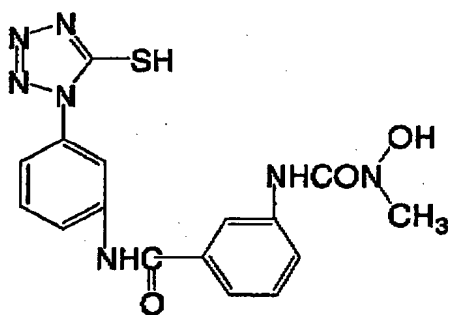
I-54)



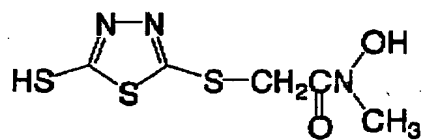
I-55)



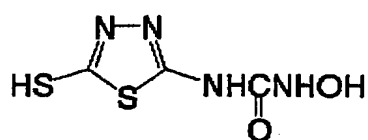
I-56)



I-57)



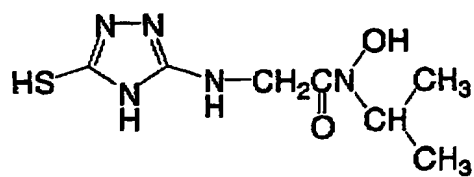
I-58)



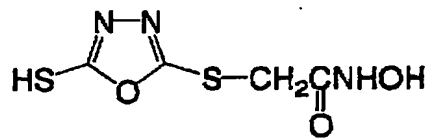
【0068】

【化 28】

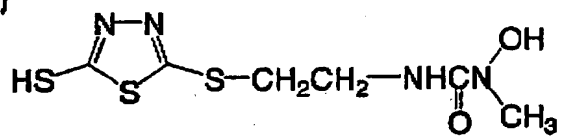
I-59)



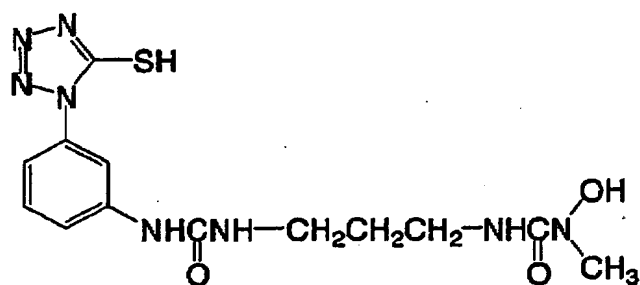
I-60)



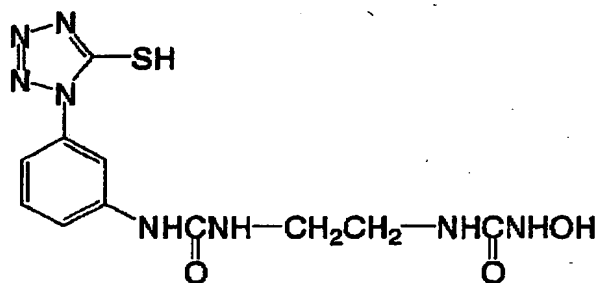
I-61)



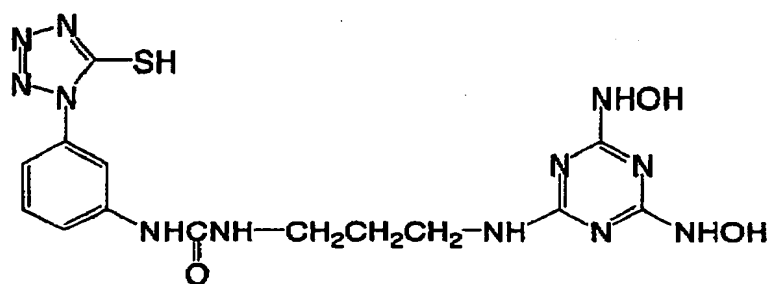
I-62)



I-63)



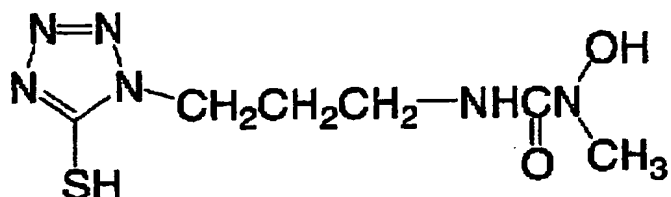
I-64)



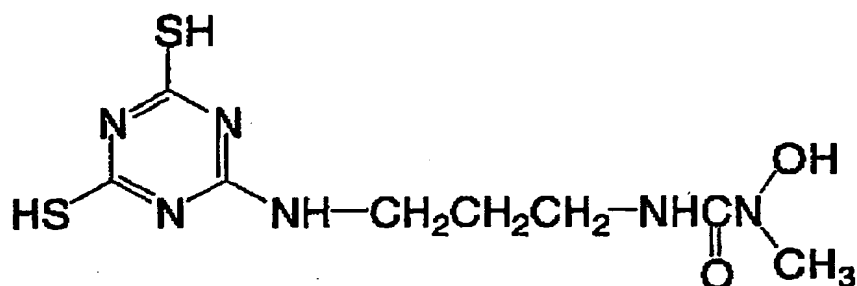
【0069】

【化 29】

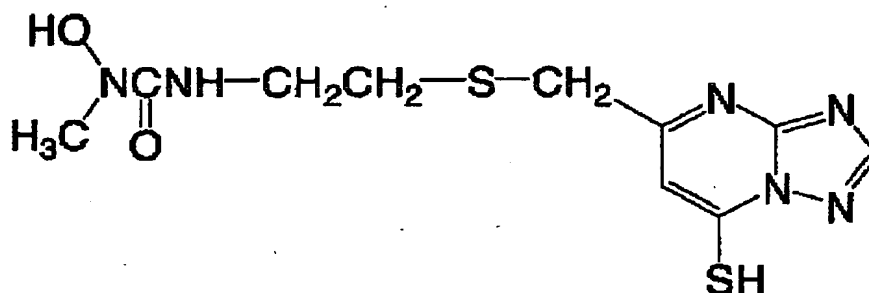
I-65)



I-66)



I-67)



【0070】

上記の化合物は、特開昭61-90153号公報、特開平4-368935号公報及びこれらに引用された公報に記載の方法を参考にして合成することができる。但し、ヒドロキシルアミン部分構造を有する化合物の合成法は、大きくは2通りの合成ルートがあり、一つ目は吸着基に2価の連結基部分を反応させ、その後ヒドロキシルアミン部を反応させるルートであり、2つ目はヒドロキシルアミン部に2価の連結基部分を反応させ、その後吸着基を反応させるルートである。好ましくは前者である。いずれも一般的有機合成技術によって、合成することができる。

【0071】



ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物（１）および（２）の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子などにより変わるが、ハロゲン化銀１モル当たり  $10^{-6}$  ～ １モル、好ましくは  $10^{-5}$  ～  $10^{-1}$  モル、より好ましくは  $10^{-4}$  ～  $10^{-2}$  モル程度を用いることができる。

## 【 0 0 7 2 】

ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物（１）および（２）は、塗布に用いられる有機溶剤あるいはそれと混和しうる適当な有機溶媒、例えばアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などのうちで、写真特性に悪い影響を与えない溶媒に溶解し、溶液として、又は、固体分散物として添加することができる。

## 【 0 0 7 3 】

ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物（１）および（２）の添加時期は、高ヨウ化銀乳剤の粒子形成後から塗布直前までのいずれの時期でもよいが、好ましいのは化学増感開始前から塗布直前までの時期で、とくに塗布直前が好ましい。

## 【 0 0 7 4 】

本発明のハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物、本発明の一般式（１）の化合物、および  $\beta$  - ラクタム環を有する化合物は、互いに２種あるいは３種を併用して用いても良い。例えば、ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物と一般式（１）の化合物、ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物と  $\beta$  - ラクタム環を有する化合物、あるいは一般式（１）の化合物と  $\beta$  - ラクタム環を有する化合物の２種併用、ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物と一般式（１）の化合物と  $\beta$  - ラクタム環を有する化合物の３種併用ができる。併用する比率は、具体的化合物および層の組成によって大きく異なるが、一般的にモル比で互いに  $1 / 100 \sim 100 / 1$  で用いるのが良い。

## 【 0 0 7 5 】

## 1 - 1 - 4. 感光性ハロゲン化銀

## 1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ヨウ化銀含有率が４０モル％以上

、100モル%以下と高い組成のものであることが重要である。残りは特に制限はなく、塩化銀、臭化銀またはチオシアン酸銀や磷酸銀などの有機銀塩から選ぶことができるが、特に臭化銀、塩化銀であることが好ましい。この様なヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによって、現像処理後の画像保存性、特に光照射によるカブリの増加が著しく小さい好ましい熱現像感光材料が設計できる。

#### 【0076】

さらに、ヨウ化銀含有率が70モル%以上100モル%以下であるとより好ましく、特に90モル%以上100モル%以下であることが処理後の光照射に対する画像保存性の観点では極めて好ましい。

#### 【0077】

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。コア部のヨウ化銀含有率が高いコア高ヨウ化銀構造、またはシェル部のヨウ化銀含有率が高いシェル高ヨウ化銀構造も好ましく用いることができる。また、粒子の表面にエピタキシャル部分とした塩化銀や臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

#### 【0078】

##### 2) 粒子サイズ

本発明に用いる高ヨウ化銀のハロゲン化銀については、粒子サイズは特に重要である。ハロゲン化銀のサイズが大きいと、一般には必要な最高濃度を達成するために必要なハロゲン化銀の塗布量が増加し膜の透明度が低下するので好ましくない。本発明者は、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は、その塗布量が多いと現像が著しく抑制され低感化するとともに現像の時間に対する濃度安定性が悪化する特異的な作用を有することを見出した。そのため一定以上の粒子サイズでは所定の現像時間で最高濃度が得られない。一方、その添加量を一定量以下に制限すればヨウ化銀ながら十分な現像性を有することを発見した。

## 【 0 0 7 9 】

この様に高ヨウ化銀を用いた場合、十分な最高光学濃度を達成するためには、ハロゲン化銀粒子のサイズは従来の臭化銀や低ヨウド含量のヨウ臭化銀に比べて十分に小さいこと、そしてヨウ化銀の添加量を低く押さえることが必要である。好ましいハロゲン化銀の粒子サイズは5 nm以上70 nm以下であり、さらに10 nm以上50 nm以下であることが好ましい。特に好ましくは20 nm以上45 nm以下である。ここでいう粒子サイズとは、電子顕微鏡により観察し、立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合には、粒子の稜の長さをいい、その他の正常晶でない場合、例えば、球状粒子、棒状粒子の場合には、投影面積と同面積の円に換算したときの直径の平均をいう。

## 【 0 0 8 0 】

## 3) 塗布量

この様なハロゲン化銀粒子の塗布量は、後述する非感光性有機銀塩の銀1モルに対して0.1モル%以上15モル%以下、好ましくは0.5モル%以上12モル%以下である。1モル%以上9モル%以下であることが特に好ましい。本発明者の見出したヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀による著しい現像抑制を押さえるためには、この添加量の選択は極めて重要である。

## 【 0 0 8 1 】

## 4) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平11-119374号公報の段落番号0217~0224に記載されている方法、特開平11-352627号、特願2000-42336号記載の方法も好ましい。

## 【 0 0 8 2 】

例えば、有機銀塩の一部の銀を有機または無機ハロゲン化物でハロゲン化する、いわゆるハライドーション法も好ましく用いられる。ここで用いる有機ハロ

ゲン化物としては有機銀塩と反応し、ハロゲン化銀を生成する化合物であればいかなるものでもよいが、N-ハロゲノイミド（N-ブロモスクシンイミドなど）、ハロゲン化4級窒素化合物（臭化テトラブチルアンモニウムなど）、ハロゲン化4級窒素塩とハロゲン分子の会合体（過臭化臭化ピリジニウム）などが挙げられる。無機ハロゲン化合物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなるものでもよいが、ハロゲン化アルカリ金属またはアンモニウム（塩化ナトリウム、臭化リチウム、ヨウ化カリウム、臭化アンモニウムなど）、ハロゲン化アルカリ土類金属（臭化カルシウム、塩化マグネシウムなど）、ハロゲン化遷移金属（塩化第2鉄、臭化第2銅など）、ハロゲン配位子を有する金属錯体（臭化イリジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸アンモニウムなど）、ハロゲン分子（臭素、塩素、ヨウ素）などがある。また、所望の有機無機ハロゲン化物を併用しても良い。ハライデーションする際のハロゲン化物の添加量としては有機銀塩1モル当たりハロゲン原子として1ミリモル～500ミリモルが好ましく、10ミリモル～250ミリモルがさらに好ましい。

## 【0083】

感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが、本発明においては脱塩しなくてもよい。

## 【0084】

## 5) 粒子形状

ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体粒子、八面体粒子、14面体粒子、12面体粒子、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができる。とくに、12面体粒子、14面体粒子、と平板状粒子が好ましい。

本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R.L.JENKINS et al. J of Phot. Sci. Vol.28 (1980) のp164-Fig1に示されているような接合粒子が挙げられる。同Fig.1に示されているような平板上粒子も好ましく用いられる。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合

の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT.Tani;J.Imaging Sci.,29、165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

## 【0085】

## 6) 重金属

感光性ハロゲン化銀粒子は、ロジウム、レニウム、ルテニウム、オスニウム、イリジウム、コバルト、水銀または鉄から選ばれる金属の錯体を少なくとも一種含有することが好ましい。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1ナノモル(nmol)から10ミリモル(mmol)の範囲が好ましく、10ナノモル(nmol)から100マイクロモル( $\mu$ mol)の範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号公報等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。コバルト、鉄の化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体の含有相は均一でも、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

## 【0086】

## 7) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500~60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

## 【0087】

## 8) 化学増感

感光性ハロゲン化銀粒子は化学増感されていることが好ましい。好ましい化学増感法としては当業界でよく知られているように硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法を用いることができる。また金化合物や白金、パラジウム、イリジウム化合物等の貴金属増感法や還元増感法を用いることができる。硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法に好ましく用いられる化合物としては公知の化合物を用いることができるが、特開平7-128768号公報等に記載の化合物を使用することができる。

## 【0088】

本発明における感光性ハロゲン化銀乳剤は、1光子で2電子を発生させる化合物としてFED増感剤 (Fragmentable electron donating sensitizer) を含有することが好ましい。FED増感剤としては、米国特許第5747235号、同5747236、同6054260号、同5994051号、特願2001-86161号に記載の化合物が好ましい。FED増感剤の添加する工程としては結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でも好ましい。添加量としては、種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ モルから $10^{-1}$ モル、より好ましくは $10^{-6}$ モル $\sim 5 \times 10^{-2}$ モルである。

## 【0089】

## 9) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。本発明の熱現像感光材料は特に600nm以上900nm以下、または300nm以上500nm以下に分光感度ピークを持つように分光増感されていることが好ましい。増感色素及び添加法については、特開平11-65021号の段落番号0103~0109、特開平10-186572号一般式(II)で表される化合物、特開平11-119374号の一般式(I)で表される色素及び段落番号0106、米国特許第5,510,236号、同第3,871,887号実施例5に記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号に開示されている色素、欧

州特許公開第0803764A1号の第19ページ第38行～第20ページ第35行、特願2000-86865号、特願2000-102560号、特願2000-205399号等に記載されており、また、特願2002-102319号に記載されている一般式D a～D dで示され具体例としてNo. 1～No. 53に挙げられている色素も本発明に用いるのが好ましい。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。本発明において増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、脱塩工程後、塗布までの時期が好ましく、より好ましくは脱塩後から化学熟成の終了前までの時期である。

## 【0090】

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～1モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルである。

## 【0091】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587,338号、米国特許第3,877,943号、同第4,873,184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

## 【0092】

## 10) ハロゲン化銀の併用

本発明に用いられる熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.2logE以上の差を持たせることが好ましい。

## 【0093】

## 11) ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

本発明の感光性ハロゲン化銀の粒子は、非感光性有機銀塩の存在しないところ

で形成され、化学増感されることが特に好ましい。有機銀塩に対してハロゲン化剤を添加することによってハロゲン化銀を形成するいわゆるコンバージョン法では十分な感度が達成できない場合があるからである。

## 【0094】

有機銀塩は、有機酸にアルカリ金属塩（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）を加えて、有機酸の少なくとも一部を有機酸のアルカリ金属ソーブにした後、水溶性銀塩（例えば硝酸銀）を加えることによって作成されるが、感光性ハロゲン化銀はそのどの段階でも添加することができる。主な混合段階としては、A）有機酸に予めハロゲン化銀を加えておき、アルカリ金属塩を加え、次に水溶性銀塩を添加する、B）有機酸のアルカリ金属ソーブを作成後にハロゲン化銀を混合し、その後、水溶性銀塩を添加する、C）有機酸のアルカリ金属ソーブを作成し、その一部を銀塩化してからハロゲン化銀を加え、その後に残りの銀塩化を行う、D）有機銀塩を作成した後に、ハロゲン化銀を混合する4工程がある。好ましいのは、B）、またはC）である。

## 【0095】

ハロゲン化銀を含む有機銀塩は微粒子に分散して用いることが好ましい。微粒子に分散する手段として、高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、あるいは高圧ホモジナイザー等を用いることができる。

## 【0096】

## 12) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明のハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F.Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

## 【0097】

## 1-1-5. 還元剤

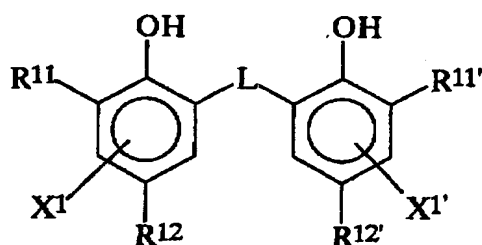


本発明に用いられる好ましい還元剤は、次の一般式 (R) で表される化合物が好ましく、これらについて詳細に説明する。

【0098】

一般式 (R)

【化30】



【0099】

一般式 (R) においては、 $R^{11}$  および  $R^{11'}$  は各々独立に炭素数 1～20 のアルキル基を表す。 $R^{12}$  および  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は  $-S-$  基または  $-CHR^{13}-$  基を表す。 $R^{13}$  は水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基を表す。 $X^1$  および  $X^{1'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

【0100】

各置換基について詳細に説明する。

1)  $R^{11}$  および  $R^{11'}$

$R^{11}$  および  $R^{11'}$  は各々独立に置換または無置換の炭素数 1～20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

【0101】

2)  $R^{12}$  および  $R^{12'}$ 、 $X^1$  および  $X^{1'}$

$R^{12}$  および  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。

$X^1$ および $X^{1'}$ は、各々独立に水素原子またはベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

## 【0102】

## 3) L

Lは-S-基または-CHR<sup>13</sup>-基を表す。R<sup>13</sup>は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

R<sup>13</sup>の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

## 【0103】

アルキル基の置換基の例はR<sup>11</sup>の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

## 【0104】

## 4) 好ましい置換基

R<sup>11</sup>およびR<sup>11'</sup>として好ましくは炭素数3～15の2級または3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、t-アミル基、t-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。R<sup>11</sup>およびR<sup>11'</sup>としてより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でもt-ブチル基、t-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、t-ブチル基が最も好ましい。

## 【0105】

R<sup>12</sup>およびR<sup>12'</sup>として好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、t-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくは

メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

【0106】

$X^1$ および $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0107】

Lは好ましくは $-CHR^{13}-$ 基である。

【0108】

$R^{13}$ として好ましくは水素原子または炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。 $R^{13}$ として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基またはイソプロピル基である。

【0109】

$R^{13}$ が水素原子である場合、 $R^{12}$ および $R^{12'}$ は好ましくは炭素数2～5のアルキル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。

【0110】

$R^{13}$ が炭素数1～8の1級または2級のアルキル基である場合、 $R^{12}$ および $R^{12'}$ はメチル基が好ましい。 $R^{13}$ の炭素数1～8の1級または2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

【0111】

$R^{11}$ 、 $R^{11'}$ および $R^{12}$ 、 $R^{12'}$ とがいずれもメチル基である場合、 $R^{13}$ は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合、 $R^{13}$ の2級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

【0112】

上記還元剤は、 $R^{11}$ 、 $R^{11'}$ および $R^{12}$ および $R^{12'}$ 、および $R^{13}$ の組合せにより、種々の熱現像性能が異なる。2種以上の還元剤を種々の混合比率で併用することによってこれらの熱現像性能を調整することができるので、目的によっては

還元剤を2種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

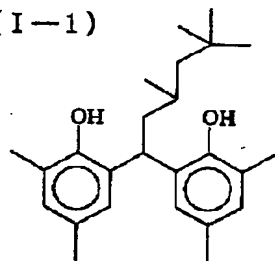
【0 1 1 3】

以下に本発明の一般式（R）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

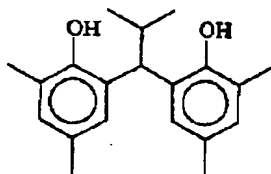
【0 1 1 4】

【化 3 1】

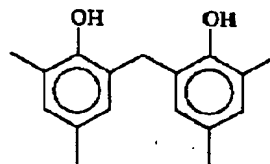
(I-1)



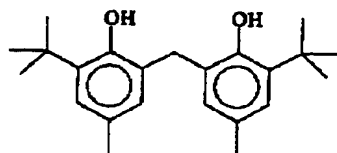
(I-2)



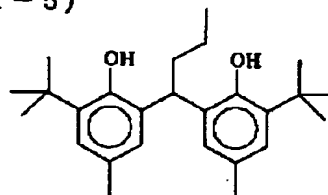
(I-3)



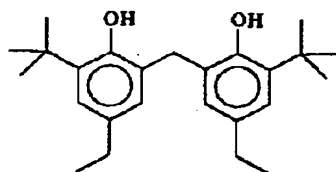
(I-4)



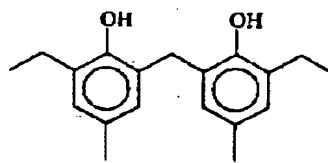
(I-5)



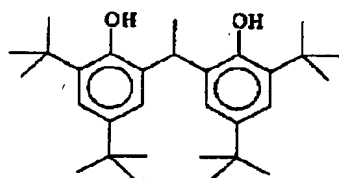
(I-6)



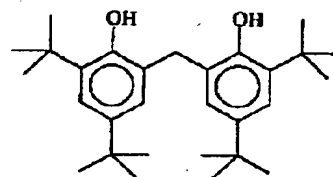
(I-7)



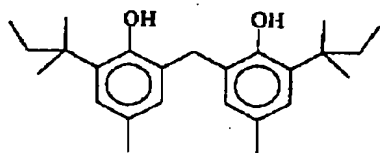
(I-8)



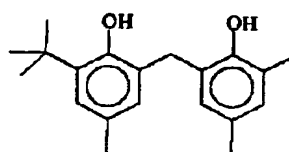
(I-9)



(I-10)



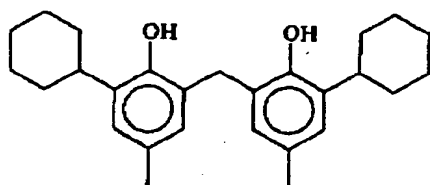
(I-11)



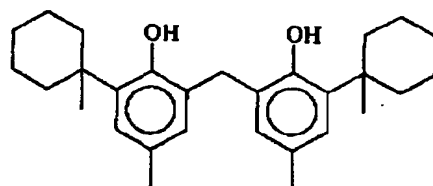
【0 1 1 5】

【化 3 2】

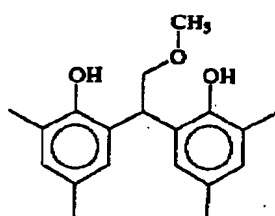
(I-12)



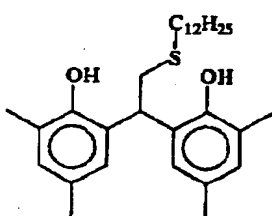
(I-13)



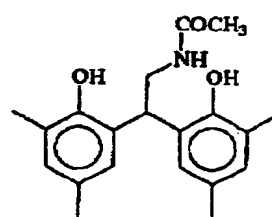
(I-14)



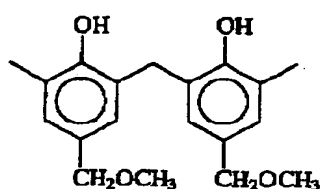
(I-15)



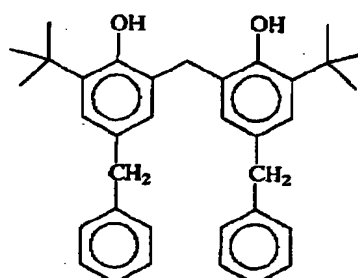
(I-16)



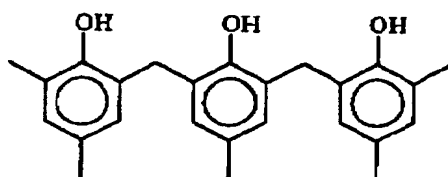
(I-17)



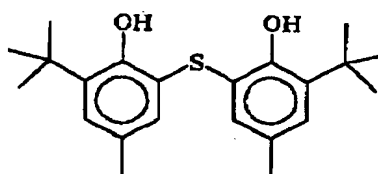
(I-18)



(I-19)



(I-20)



【0116】

本発明において還元剤の添加量は0.01～5.0 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1～3.0 g/m<sup>2</sup>であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀1モルに対しては5～50%モル含まれることが好ましく、10～40モ

ル%で含まれることがさらに好ましい。

【0117】

本発明の還元剤は、有機銀塩、および感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層、およびその隣接層に添加することができるが、画像形成層に含有させることがより好ましい。

【0118】

本発明の還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に添加してもよい。

【0119】

1-1-6. 非感光性有機銀塩

本発明に用いる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は還元できる銀イオンを供給し得る任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048~0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行~第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28の)長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率30モル%以上90モル%以下の有機酸銀を用いることが好ましい。特にベヘン酸銀含有率は40モル%以上70モル%以下であることが好ましい。残りの有機銀塩としては、長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩、好ましくは炭素数10~30、特に15~28の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。

【0120】

有機銀塩の形状としては特に制限はなく、立方体、直方体、棒状、針状、平板状、りん片状でよいが、中でも立方体、直方体、棒状、針状のものが比較的好ま

しい。立方体、直方体、棒状、針状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短い方から  $a$ ,  $b$ ,  $c$  とする ( $a \leq b \leq c$ )。立方体粒子とは、 $0.9 \leq a/c \leq 1.0$  の範囲にある粒子をいう。直方体粒子とは、 $0.2 \leq a/c < 0.9$  かつ  $0.2 \leq b/c < 1.0$  の範囲の粒子をいう。棒状粒子とは、 $0.1 \leq a/c < 0.2$  かつ  $0.1 \leq b/c < 0.3$  の範囲にある粒子をいう。針状粒子とは、 $a/c < 0.1$  かつ  $b/c < 0.1$  の粒子をいう。本発明でより好ましい有機銀塩の形状は、針状若しくは棒状の粒子で、針状粒子が最も好ましい。

## 【0121】

有機銀塩の粒子サイズが小さいほうが好ましい。これは、ハロゲン化銀写真感光材料分野で銀塩結晶粒子のサイズとその被覆力の間にある反比例の関係はよく知られており、この関係は本発明における熱現像感光材料においても成立し、熱現像感光材料の画像形成部である有機銀塩粒子が大きいと被覆力が小さく、画像濃度が低くなることを意味するためである。有機銀塩の粒子サイズとして具体的には、短軸  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.20 \mu\text{m}$  以下、長軸  $0.10 \mu\text{m}$  以上  $5.0 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、短軸  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.15 \mu\text{m}$  以下、長軸  $0.10 \mu\text{m}$  以上  $4.0 \mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の  $100$  分率が好ましくは  $100\%$  以下、より好ましくは  $80\%$  以下、更に好ましくは  $50\%$  以下である。

## 【0122】

有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積荷重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積荷重平均直径で割った値の  $100$  分率（変動係数）が好ましくは  $100\%$  以下、より好ましくは  $80\%$  以下、更に好ましくは  $50\%$  以下である。測定方法としては市販のレーザー光散乱型粒子サイズ測定装置を用いることができる。

## 【0123】



有機銀塩は、水溶媒で粒子形成され、その後、乾燥、MEK等の溶媒への分散をする事により調製される。乾燥は気流式フラッシュジェットドライヤーにおいて酸素分圧15vol%以下で行うことが好ましく、15vol%以下0.01vol%以上で行うことがより好ましく、10vol%以下0.01vol%以上で行うことがさらに好ましい。

## 【0124】

有機銀塩は所望の量で利用できるが、銀塗布量として0.1~5g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは1~3g/m<sup>2</sup>である。

## 【0125】

## 1-1-7. バインダー

本発明に用いられるバインダーは、天然または合成樹脂、例えば、ゼラチン、ポリピニノレブチラル、ポリビニルアセタール、ポリビニルクロリド、ポリビニルアセテート、セルロースアセテート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリビニルブチラル、ブチルエチルセルロース、メタクリレートコポリマー、無水マレイン酸エステルコポリマー、ポリスチレン及びブタジエンスチレンコポリマーなどから任意のもの使用することができる。特に、感光性層では、バインダーとしてポリビニルブチラルを含むことが好ましく、具体的にはバインダーとしてポリビニルブチラルを感光性層のバインダー全組成分に対して50質量%以上使用することである。当然ながら、コポリマー及びターポリマーも含まれる。ポリビニルブチラルの好ましい総量は感光性層のバインダー全組成分に対して50質量%以上100質量%以下であり、さらに好ましくは70質量%以上100質量%以下である。バインダーのT<sub>g</sub>は40~90℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは50~80℃である。ここでT<sub>g</sub>とはガラス転移温度である。

## 【0126】

バインダー総量は、例えば、画像形成層の成分をその層中に保持するのに十分な量で使用される。すなわち、バインダーとして機能するのに効果的な範囲で使用される。効果的な範囲は、当業者が適切に決定することができる。少なくとも有機銀塩を保持する場合の目安として、バインダーと有機銀塩との割合は質量比

で 15 : 1 ~ 1 : 3、特に 8 : 1 ~ 1 : 2 の範囲が好ましい。

# 【 0 1 2 7 】

## 1 - 1 - 8. 現像促進剤

本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号明細書や特開2000-330234号明細書等に記載の一般式 (A) で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開平2001-92075記載の一般式 (II) で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号明細書や特開平11-15116号明細書等に記載の一般式 (I)、特開2002-156727号の一般式 (D) や特願2001-074278号明細書に記載の一般式 (1) で表されるヒドラジン系の化合物、特開2001-264929号明細書に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して 0. 1 ~ 20 モル% の範囲で使用され、好ましくは 0. 5 ~ 10 モル% の範囲で、より好ましくは 1 ~ 5 モル% の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられ、有機溶媒に溶解して添加するのが好ましい。

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特開2002-156727号明細書に記載の一般式 (D) で表されるヒドラジン系の化合物および特開2001-264929号明細書に記載されている一般式 (2) で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物がより好ましい。

# 【 0 1 2 8 】

本発明の特に好ましい現像促進剤は下記一般式 (A - 1) および (A - 2) で表される化合物である。

一般式 (A - 1)



(式中、Q1は炭素原子で -NHNH-Q2 と結合する芳香族基、またはヘテロ環基を表し、Q2はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、スルホニル基、またはスルファモイル基を表す。)

# 【 0 1 2 9 】

一般式 (A - 1) において、Q1で表される芳香族基またはヘテロ環基としては 5 ~ 7 員の不飽和環が好ましい。好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン

環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 3, 5-トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、チオフェン環などが好ましく、さらにこれらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。

## 【0130】

これらの環は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、およびアシル基を挙げることができる。これらの置換基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有していてもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、およびアシルオキシ基を挙げることができる。

## 【0131】

Q2で表されるカルバモイル基は、好ましくは炭素数1~50、より好ましくは炭素数6~40のカルバモイル基であり、例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-sec-ブチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-tert-ブチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、

N-(3-ドデシルオキシプロピル)カルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-{3-(2,4-tert-ペンチルフェノキシ)プロピル}カルバモイル、N-(2-ヘキシルデシル)カルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-(4-ドデシルオキシフェニル)カルバモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)カルバモイル、N-ナフチルカルバモイル、N-3-ピリジルカルバモイル、N-ベンジルカルバモイルが挙げられる。

## 【0132】

Q2で表されるアシル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のアシル基であり、例えば、ホルミル、アセチル、2-メチルプロパノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタノイル、2-ヘキシルデカノイル、ドデカノイル、クロロアセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイルが挙げられる。Q2で表されるアルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数2～50、より好ましくは炭素数6～40のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルが挙げられる。

## 【0133】

Q2で表されるアリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数7～50、より好ましくは炭素数7～40のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニルが挙げられる。Q2で表されるスルホニル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、ブチルスルホニル、オクチルスルホニル、2-ヘキサデシルスルホニル、3-ドデシルオキシプロピルスルホニル、2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルスルホニル、4-ドデシルオキシフェニルスルホニルが挙げられる。

## 【0134】

Q2で表されるスルファモイル基は、好ましくは炭素数0～50、より好まし

くは炭素数6～40のスルファモイル基で、例えば、無置換スルファモイル、N-エチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル、N-デシルスルファモイル、N-ヘキサデシルスルファモイル、N-{3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル}スルファモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)スルファモイル、N-(2-テトラデシルオキシフェニル)スルファモイルが挙げられる。Q2で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記のQ1で表される5～7員の不飽和環の置換基の例として挙げた基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それ等の置換基は同一であっても異なってもよい。

## 【0135】

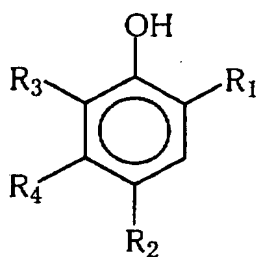
次に、式(A-1)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。Q1としては5～6員の不飽和環が好ましく、ベンゼン環、ピリミジン環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、テトラゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、1,3,4-オキサジアゾール環、1,2,4-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、およびこれらの環がベンゼン環もしくは不飽和ヘテロ環と縮合した環が更に好ましい。また、Q2はカルバモイル基が好ましく、特に窒素原子上に水素原子を有するカルバモイル基が好ましい。

## 【0136】

一般式(A-2)

## 【0137】

## 【化33】



## 【0138】

一般式 (A-2) において  $R_1$  はアルキル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基を表す。 $R_2$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アシルオキシ基、炭酸エステル基を表す。 $R_3$ 、 $R_4$  はそれぞれ一般式 (A-1) の置換基例で挙げたベンゼン環に置換可能な基を表す。 $R_3$  と  $R_4$  は互いに連結して縮合環を形成してもよい。

$R_1$  は好ましくは炭素数 1~20 のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基など)、アシルアミノ基 (例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メチルウレイド基、4-シアノフェニルウレイド基など)、カルバモイル基 (n-ブチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、2-クロロフェニルカルバモイル基、2, 4-ジクロロフェニルカルバモイル基など) でアシルアミノ基 (ウレイド基、ウレタン基を含む) がより好ましい。

$R_2$  は好ましくはハロゲン原子 (より好ましくは塩素原子、臭素原子)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-デシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基など)、アリアルオキシ基 (フェノキシ基、ナフトキシ基など) である。

$R_3$  は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~20 のアルキル基であり、ハロゲン原子がもっとも好ましい。 $R_4$  は水素原子、アルキル基、アシルアミノ基が好ましく、アルキル基またはアシルアミノ基がより好ましい。これらの好ましい置換基の例は  $R_1$  と同様である。 $R_4$  がアシルアミノ基である場合  $R_4$  は  $R_3$  と連結してカルボスチリル環を形成することも好ましい。

#### 【0139】

一般式 (A-2) において  $R_3$  と  $R_4$  が互いに連結して縮合環を形成する場合、縮合環としてはナフタレン環が特に好ましい。ナフタレン環には一般式 (A-1) で挙げた置換基例と同じ置換基が結合していてもよい。一般式 (A-2) がナフトール系の化合物であるとき、 $R_1$  はカルバモイル基であることが好ましい。その中でもベンゾイル基であることが特に好ましい。 $R_2$  はアルコキシ基、アリアルオキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることが特に好ましい。

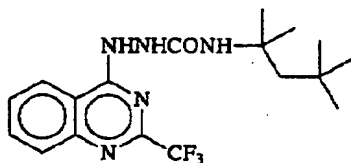
【0140】

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げる。本発明はこれらに限定されるものではない。

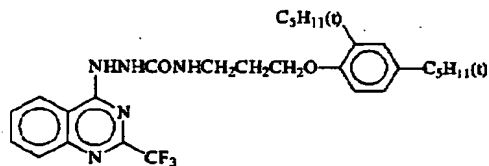
【0141】

【化34】

(A-1)



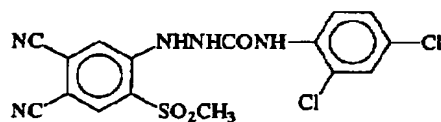
(A-2)



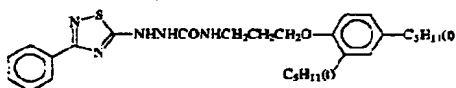
(A-3)



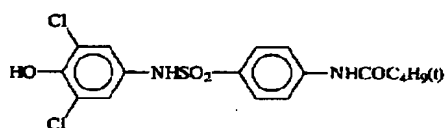
(A-4)



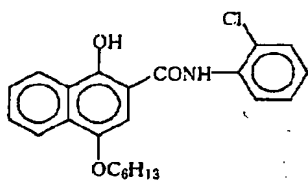
(A-5)



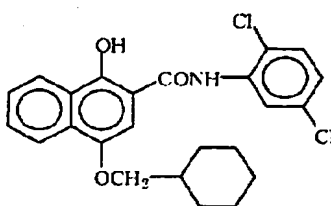
(A-6)



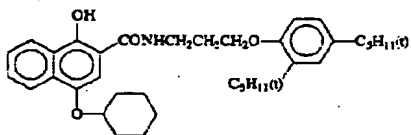
(A-7)



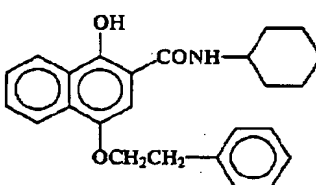
(A-8)



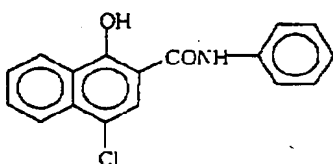
(A-9)



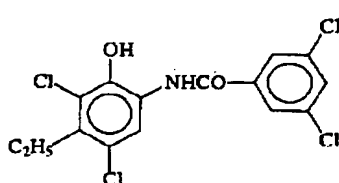
(A-10)



(A-11)



(A-12)



【0142】

## 1-1-9. 水素結合性化合物

本発明における還元剤が芳香族性の水酸基（-OH）またはアミノ基を有する場合、特に前述のビスフェノール類の場合には、これらの基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することが好ましい。

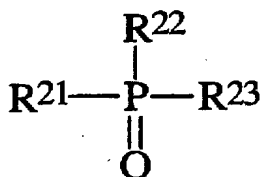
水酸基またはアミノ基と水素結合を形成する基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレタン基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ はH以外の置換基）のようにブロックされている。）、ウレイド基（但し、 $>N-H$ 基を持たず、 $>N-Ra$ （ $Ra$ はH以外の置換基）のようにブロックされている。）を有する化合物である。

本発明で、特に好ましい水素結合性の化合物は下記一般式（D）で表される化合物である。

一般式（D）

【0143】

【化35】



【0144】

一般式（D）において $R^{21}$ ないし $R^{23}$ は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基またはヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

$R^{21}$ ないし $R^{23}$ が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アル



キルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基またはアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

$R^{21}$ ないし $R^{23}$ のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、*N*-メチル-*N*-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ基等が挙げられる。

#### 【0145】

$R^{21}$ ないし $R^{23}$ としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点では $R^{21}$ ないし $R^{23}$ のうち少なくとも一つ以上がアルキル基またはアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基またはアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手する事ができ

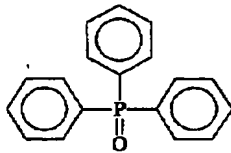
るという点では $R^{21}$ ないし $R^{23}$ が同一の基である場合が好ましい。

以下に本発明における一般式(D)の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

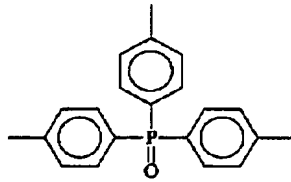
【0146】

【化36】

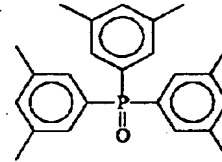
(D-1)



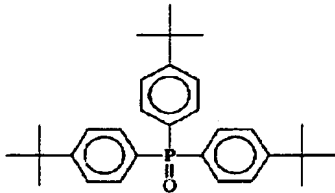
(D-2)



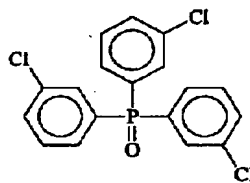
(D-3)



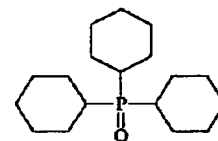
(D-4)



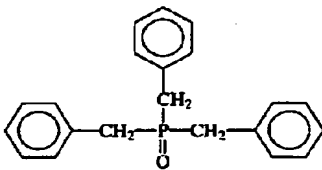
(D-5)



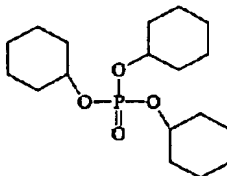
(D-6)



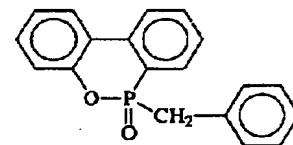
(D-7)



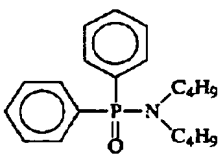
(D-8)



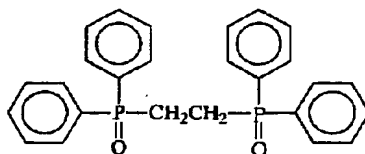
(D-9)



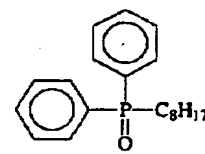
(D-10)



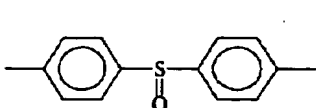
(D-11)



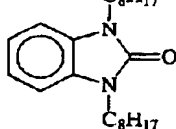
(D-12)



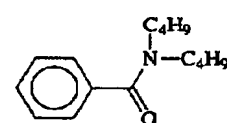
(D-13)



(D-14)



(D-15)



【0147】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に欧州特許1096310号明細書、特開2002-

156727号、特願2001-124796号に記載のものがあげられる。

本発明の一般式(D)の化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用することができるが、溶液形態で使用することが好ましい。本発明の化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基、またはアミノ基を有する化合物と水素結合性の錯体を形成しており、還元剤と本発明の一般式(D)の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

本発明の一般式(D)の化合物は還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは20～100モル%の範囲である。

#### 【0148】

1-1-10. その他の添加剤

##### 1) ジスルフィド化合物

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどに $Ar-S-S-Ar$ で表されるジスルフィド化合物を含有させることが好ましい。式中、 $Ar$ は1個以上の窒素、硫黄、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子を有する芳香族または縮合芳香環である。

#### 【0149】

例えば、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンゾセレナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、tリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリン、またはキナゾリンが好ましく、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾテルラゾールがより好ましい。

#### 【0150】

これらの芳香環は置換基を有してもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子(例えばBr、Cl)、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、アルキル基(好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの)、アルコキシ基(好ましくは

1～4個の炭素原子を有するもの）およびアリール基（置換基を有してもよい）が好ましい。

#### 【0151】

ジスルフィド化合物の添加量は、画像形成層のハロゲン化銀1モル当たり0.001～1モルの範囲が好ましく、0.003～0.1モルがより好ましい。

#### 【0152】

### 2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許0803764A1号のp. 21, 23行～48行、特開2000-356317号や特願2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメトキシフタラジノンおよび2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウムおよびテトラクロロ無水フタル酸）の組み合わせ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジン、および2, 3-ジヒドロフタラジン）が好ましく、特に、ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組み合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組み合わせが好ましい。

#### 【0153】

色調剤の好ましい添加量としては、画像形成層の銀1モル当たり0.1モル%～50モル%であり、さらに好ましくは0.5～20モル%である。

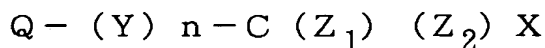
#### 【0154】

### 3) かぶり防止剤

本発明はカブリ防止剤として下記一般式（H）で表される化合物を含有するのが好ましい。

一般式 (H)

【0155】



【0156】

一般式 (H) において、Qはアルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0または1を表し、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>はハロゲン原子を表し、Xは水素原子または電子求引性基を表す。

【0157】

Qは好ましくはハメットの置換基定数  $\sigma_p$  が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol.16, No.11, 1207-1216 等を参考にすることができる。

【0158】

このような電子求引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.06)、塩素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.23)、臭素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.23)、ヨウ素原子 ( $\sigma_p$  値: 0.18))、トリハロメチル基（トリブロモメチル ( $\sigma_p$  値: 0.29)、トリクロロメチル ( $\sigma_p$  値: 0.33)、トリフルオロメチル ( $\sigma_p$  値: 0.54))、シアノ基 ( $\sigma_p$  値: 0.66)、ニトロ基 ( $\sigma_p$  値: 0.78)、脂肪族・アリールもしくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル ( $\sigma_p$  値: 0.72))、脂肪族・アリールもしくは複素環アシル基（例えば、アセチル ( $\sigma_p$  値: 0.50)、ベンゾイル ( $\sigma_p$  値: 0.43))、アルキニル基（例えば、 $C \equiv CH$  ( $\sigma_p$  値: 0.23))、脂肪族・アリールもしくは複素環オキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル ( $\sigma_p$  値: 0.45)、フェノキシカルボニル ( $\sigma_p$  値: 0.44))、カルバモイル基 ( $\sigma_p$  値: 0.36)、スルファモイル基 ( $\sigma_p$  値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。

$\sigma_p$  値としては好ましくは0.2~2.0の範囲で、より好ましくは0.4から1.0の範囲である。

【0159】

電子求引性基として好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基

、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基、カルボキシル基、アルキルまたはアリアルカルボニル基、およびアリアルスルホニル基であり、特に好ましくはカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、カルバモイル基が最も好ましい。

## 【0160】

Xは、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族もしくはアリアルもしくは複素環スルホニル基、脂肪族もしくはアリアルもしくは複素環アシル基、脂肪族もしくはアリアルもしくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。

ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

## 【0161】

Yは好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ を表し、より好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。

nは、0または1を表し、好ましくは1である。

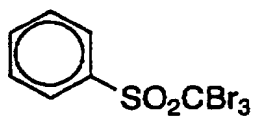
## 【0162】

以下に本発明の一般式(H)の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

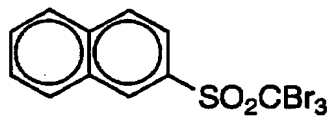
## 【0163】

【化 37】

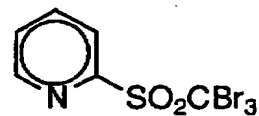
(4-1)



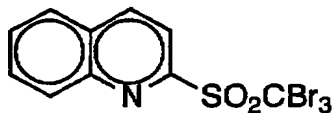
(4-2)



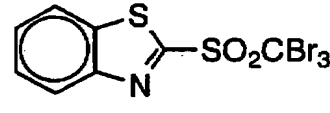
(4-3)



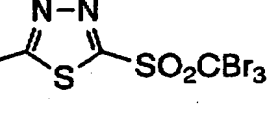
(4-4)



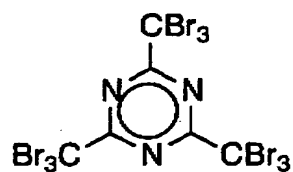
(4-5)



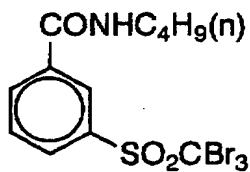
(4-6)



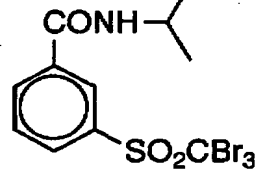
(4-7)



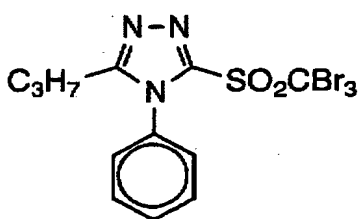
(4-8)



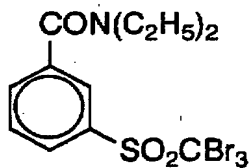
(4-9)



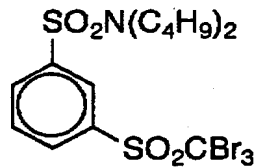
(4-10)



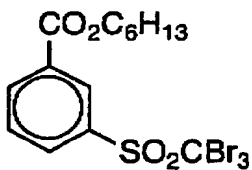
(4-11)



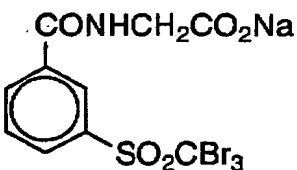
(4-12)



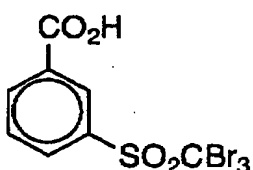
(4-13)



(4-14)



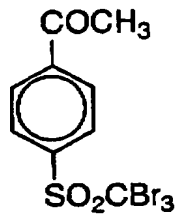
(4-15)



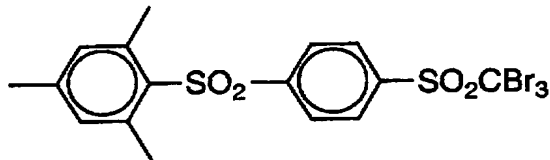
【0164】

【化 3 8】

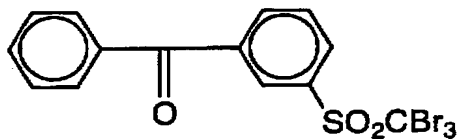
(4-16)



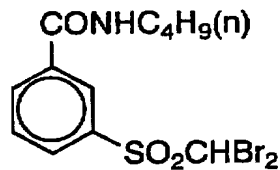
(4-17)



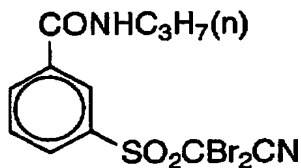
(4-18)



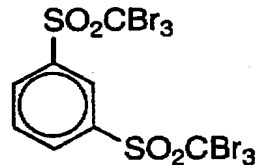
(4-19)



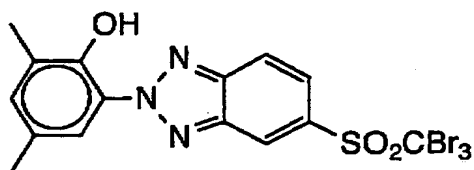
(4-20)



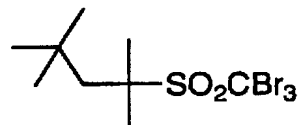
(4-21)



(4-22)



(4-23)



【0 1 6 5】

本発明の一般式 (H) で表される化合物は画像形成層の非感光性銀塩 1 モル当たり、 $10^{-4}$ ~0.8モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは $10^{-3}$ ~0.1モルの範囲で、さらに好ましくは $5 \times 10^{-3}$ ~0.05モルの範囲で使用する事が好ましい。

特に、本発明のヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀を用いた場合、十分なくばり防止効果を得るためにはこの一般式 (H) の化合物の添加量は重要であり、 $5 \times 10^{-3}$ ~0.03モルの範囲で使用する事が最も好ましい。



## 【 0 1 6 6 】

本発明において、一般式（H）で表される化合物を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられる。

## 【 0 1 6 7 】

一般式（H）で表される化合物の融点は 2 0 0℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは 1 7 0℃以下がよい。

## 【 0 1 6 8 】

本発明に用いられるその他の有機ポリハロゲン化物として、特開平11-65021号の段落番号0111～0112に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平11-87297号の式（P）で表される有機ハロゲン化合物、特開平10-339934号の一般式（II）で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平11-205330号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

## 【 0 1 6 9 】

## 4）その他のかぶり防止剤

本発明において単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤及び安定剤前駆体としては、米国特許第 2, 1 3 1, 0 3 8 号明細書及び同第 2, 6 9 4, 7 1 6 号明細書に記載のチアゾニウム塩、米国特許第 2, 8 8 6, 4 8 7 号明細書及び同第 2, 4 4 4, 6 0 5 号明細書に記載のアザインデン、特開平 9 - 3 2 9 8 6 5 号及び米国特許第 6, 0 8 3, 6 8 1 号明細書に記載の化合物、米国特許第 2, 7 2 8, 6 6 3 号明細書に記載の水銀塩、米国特許第 3, 2 8 7, 1 3 5 号明細書に記載のウラゾール、米国特許第 3, 2 3 5, 6 5 2 号明細書に記載のスルホカテコール、英国特許第 6 2 3, 4 4 8 号明細書に記載のオキシム、ニトロソ、ニトロインダゾール、米国特許第 2, 8 3 9, 4 0 5 号明細書に記載の多価金属塩、米国特許第 3, 2 2 0, 8 3 9 号明細書に記載のチウロニウム塩、米国特許第 2, 5 6 6, 2 6 3 号明細書及び同第 2, 5 9 7, 9 1 5 号明細書に記載のパラジウム、白金及び金塩、米国特許第 4, 1 0 8, 6 6 5 号明細書及び同第 4, 4 4 2, 2 0 2 号明細書に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第 4, 1 2 8, 5 5 7 号明細書、同第 4, 1 3 7, 0 7 9 号明細書、第 4, 1 3 8, 3 6 5 号明細書及び同第 4, 4 5 9, 3 5 0 号明細書に記

載のトリアジンならびに米国特許第4, 411, 985号明細書に記載のリン化合物などがある。

## 【0170】

本発明の熱現像感光材料において、感光性層にカブリ防止剤として水銀（II）塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀（II）塩は、酢酸水銀及び臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは1ナノモル（nmol）～1ミリモル（mmol）、さらに好ましくは10ナノモル（nmol）～100マイクロモル（μmol）の範囲である。

## 【0171】

本発明の熱現像感光材料は、高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体をも用いることができるが、好ましい構造の例としては、米国特許第4, 784, 939号明細書、同第4, 152, 160号明細書、特開平9-281687号公報、同9-329864号公報、同9-329865号公報などに記載の化合物が挙げられる。本発明で用いる安息香酸類は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり1マイクロモル（μmol）以上2モル（mol）以下が好ましく、1ミリモル（mmol）以上0.5モル（mol）以下がさらに好ましい。

## 【0172】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式（XI）で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一

般式 (II) で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

## 【 0 1 7 3 】

アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

## 【 0 1 7 4 】

本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-6}$  モル以上 2 モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$  モル以上 0. 5 モル以下がさらに好ましい。

## 【 0 1 7 5 】

## 5) 可塑剤、潤滑剤

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる可塑剤および潤滑剤については特開平 11-65021 号段落番号 0117 に記載されている。滑り剤については特開平 11-84573 号段落番号 0061 ~ 0064 や特願平 11-106881 号段落番号 0049 ~ 0062 に記載されている。

## 【 0 1 7 6 】

## 6) 染料、顔料

本発明の画像形成層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。

## 【 0 1 7 7 】

画像形成層の露光波長での光吸収が 0. 1 以上 0. 6 以下であることが好ましく、0. 2 以上 0. 5 以下であることがさらに好ましい。吸収が大きいと  $D_{min}$  が上昇し画像が判別しにくくなり、吸収が少ないと鮮鋭性が損なわれることがある。本発明における感光性ハロゲン化銀層に吸収をつけるにはいかなる方法でも良いが染料を用いることが好ましい。染料としては先述の吸収条件を満たすも

のであればいかなるものでもよく、例えばピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、スクアリリウム染料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料（例えば特開平 5 - 3 4 1 4 4 1 号公報記載の化合物 1 ~ 9、特開平 5 - 1 6 5 1 4 7 号公報記載の化合物 3 - 6 ~ 1 8 及び 8 - 2 3 ~ 3 8 など）、アゾメチン染料（特開平 5 - 3 4 1 4 4 1 号公報記載の化合物 1 7 ~ 4 7 など）、インドアニリン染料（例えば特開平 5 - 2 8 9 2 2 7 号公報記載の化合物 1 1 ~ 1 9、特開平 5 - 3 4 1 4 4 1 号公報記載の化合物 4 7、特開平 5 - 1 6 5 1 4 7 号公報記載の化合物 2 - 1 0 ~ 1 1 など）、アゾ染料（特開平 5 - 3 4 1 4 4 1 号公報記載の化合物 1 0 ~ 1 6）及びスクアリリウム染料（特開平 1 0 - 1 0 4 7 7 9 号公報記載の化合物 1 ~ 2 0、米国特許 5, 3 8 0, 6 3 5 号明細書記載の化合物 1 a ~ 3 d）である。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、団体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に  $1 \text{ m}^2$  当たり  $1 \mu\text{g}$  以上  $1 \text{ g}$  以下の範囲で用いることが好ましい。

#### 【0 1 7 8】

また、米国特許第 3, 2 5 3, 9 2 1 号明細書、同第 2, 2 7 4, 7 8 2 号明細書、同第 2, 5 2 7, 5 8 3 号明細書及び同第 2, 9 5 6, 8 7 9 号明細書に記載されているような光吸収物質をフィルター染料として表面保護層に含ませることができる。また、例えば米国特許第 3, 2 8 2, 6 9 9 号明細書に記載のように染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては露光波長での吸光度として 0. 1 ~ 3 が好ましく、0. 2 ~ 1. 5 が特に好ましい。

#### 【0 1 7 9】

本発明の熱現像感光材料では、感光性ハロゲン化銀粒子含有層以外の部分いずれかが露光波長での吸収で 0. 1 以上 3. 0 以下であることが好ましく、0. 3 以上 2. 0 以下であることがハレーション防止の点においてさらに好ましい。該露光波長での吸収を有する部分としては感光性ハロゲン化銀粒子含有層の支持体

を挟んで反対の面の層（バック層、バック面下塗りもしくは下引き層、バック層の保護層）あるいは感光性ハロゲン化銀粒子含有層と支持体の間（下塗りもしくは下引き層）が好ましい。

なお、本発明では感光性ハロゲン化銀粒子が赤外領域に分光増感されているが、感光性ハロゲン化銀粒子含有層以外の部分に吸収を持たせるには場合、いかなる方法でもよく、可視領域での吸収極大が0.3以下となることが好ましい。用いる染料としては、感光性ハロゲン化銀層に吸収を持たせる染料と同様のものを使用できて該感光性ハロゲン化銀層に用いた染料とは同一でも異なってもよい。

【0180】

#### 7) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、同号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136～0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)～(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)～(V)の化合物（具体的化合物：化21～化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194～0195に記載されている。

【0181】

蟻酸や蟻酸塩を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有させることが好ましい。

【0182】

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を

挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

#### 【0183】

五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量（感光材料  $1\text{ m}^2$  あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、 $0.1 \sim 500\text{ mg/m}^2$  が好ましく、 $0.5 \sim 100\text{ mg/m}^2$  がより好ましい。

#### 【0184】

##### 1-2. 層構成

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非感光性層を有することができる。非感光性層は、その配置から（a）画像形成層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる表面保護層、（b）複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、（c）画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、（d）画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

#### 【0185】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、（a）または（b）の層として設けられる。アンチハレーション層は、（c）または（d）の層として感光材料に設けられる。

#### 【0186】

##### 1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。

#### 【0187】

表面保護層のバインダーとしては、いかなるポリマーを使用してもよい。このバインダーの例としては、ポリエステル、ゼラチン、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体などがあるが、セルロース誘導体が好ましい。セルロース誘導体の例を以下に挙げるがこれらに限られるわけではない。セルロース誘導体としては、例えば、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースブ

ロピオネート、ヒドロキシプロピルセルコース、ヒドロキシプロピルメチルセルコース、メチルセルコース、ヒドロキシエチルセルコース、カルボキシメチルセルコースなどやこれらの混合物がある。表面保護層の厚さとしては0.1～10  $\mu\text{m}$ が好ましく、1～5  $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

#### 【0188】

表面保護層には、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、流動パラフィン、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー（例えば、スチレンーブタジエーンーすチレン、スチレンーイソプレンーすチレン）、酢酸セルコース、セルコースアセテートブチレート、セルコースプロピオネートやこれらの混合物などがある。

#### 【0189】

##### 2) アンチハレーション層

アンチハレーション層を感光性層に対して露光光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

#### 【0190】

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。本発明の熱現像感光材料は露光波長が赤外域にあり赤外線吸収染料を用いればよいが、その場合でも可視域に副吸収を有しない染料が好ましい。

#### 【0191】

可視域に副吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非感光性層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

#### 【0192】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度

は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/m<sup>2</sup>程度である。

#### 【0193】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

#### 【0194】

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃以上低下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

#### 【0195】

### 3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

#### 【0196】

バック層のバインダーとしては、透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリマー合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ（ビニルアルコール）、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ（ビニルピロリドン）、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メチルメタクリル酸）、ポリ（塩化ビニル）、ポリ（メタクリル酸）、コポリ（スチレン-無水マレイン酸）、コポリ（スチレン-アクリロニトリル）、コポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（ビニルアセテート）、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョン



から被覆形成してもよい。

【0197】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450 nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特願平11-276751号などに記載されている。このような着色剤は、通常、 $0.1 \text{ mg/m}^2 \sim 1 \text{ g/m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては感光性層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

【0198】

4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を表面保護層、およびバック層に添加することが好ましい。

【0199】

乳剤面のマット度は、画像部に小さな白抜けが生じ、光漏れが発生するいわゆる星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が200秒以上10000秒以下が好ましく、特に300秒以上8000秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格(JIS) P8119「紙および板紙のベック試験器による平滑度試験方法」およびTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

【0200】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が250秒以下10秒以上が好ましく、180秒以下50秒以上がさらに好ましい。

【0201】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。

【0202】

本発明に用いることのできるマット剤は、塗布溶媒に不溶性の有機または無機の微粒子である。例えば米国特許第1,939,213号明細書、同2,701,245号明細書、同2,322,037号明細書、同3,262,782号明

細書、同 3, 539, 344 号明細書、同 3, 767, 448 号明細書等の各明細書に記載の有機マット剤、同 1, 260, 772 号明細書、同 2, 192, 241 号明細書、同 3, 257, 206 号明細書、同 3, 370, 951 号明細書、同 3, 523, 022 号明細書、同 3, 769, 020 号明細書等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチン及びコアセルベート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀（ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものを用いることができる。本発明の実施に際しては  $0.1\ \mu\text{m}$  ~  $30\ \mu\text{m}$  との粒径のものを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は感光材料のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状及び粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

### 【0203】

#### 5) 硬膜剤

本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては T.H. James 著 "THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION" (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977 年刊) 77 頁から 87 頁に

記載の各方法があり、クロムみょうばん、2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-トリアジンナトリウム塩、N,N-エチレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）、N,N-プロピレンビス（ビニルスルホンアセトアミド）の他、同書78頁など記載の多価金属イオン、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などのポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などのエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

## 【0204】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の塗布液中への添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

## 【0205】

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN.Harnby、M.F. Edwards、A.W.Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

## 【0206】

## 6) 界面活性剤

## 【0207】

本発明の熱現像感光材料には、塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭62-170950号公報、米国特許第5,380,644号明細書などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号公報、特開昭63-188135号公報などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許第3,885,965号明細書などに記載のポリシロキ酸系界面活性剤、特開平6-301140号公報などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

## 【 0 2 0 8 】

本発明ではフッ素系界面活性剤を使用することが特に好ましい。フッ素系界面活性剤の好ましい具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載されている化合物が挙げられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明においては、特願2000-206560号記載のフッ素系界面活性剤の使用が特に好ましい。

## 【 0 2 0 9 】

## 7) 塗布溶剤

溶剤の例としては新版溶剤ポケットブック（オーム社、1994年刊）などに挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては40℃以上180℃以下のものが好ましい。溶剤の例として具体的には、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1, 1, 1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーフルオロペンタン、キシレン、n-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、N, N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルトン、パーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。

## 【 0 2 1 0 】

## 8) 帯電防止剤

また、本発明では、公知の種々の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどを含む帯電防止層を有しても良い。帯電防止層は前述の下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねても良く、また別途設けてもよい。帯電防止層については、特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040～0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078～0084に記載の技術を適用することができる。

## 【 0 2 1 1 】

## 9) 支持体

支持体としては、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ（ビニルアセタール）フィルム、ポリカーボネートフィルム及び関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などが挙げられる。また、可撓性基材、特に、部分的にアセチル化された、もしくはバライタ及び／または $\alpha$ -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン（エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2～10の $\alpha$ -オレフィン・ポリマーによりコートされた紙支持体も用いることができる。支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。

## 【0212】

支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130～185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いられる。

## 【0213】

医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平8-240877号実施例記載の染料-1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。具体的な支持体の例は、特開平11-65021同号段落番号0134に記載されている。

## 【0214】

支持体には、特開平11-84574号の水溶性ポリエステル、同10-186565号のストレッチタジエン共重合体、特開2000-39684号や特願平11-106881号段落番号0063～0080の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

## 【0215】

## 10) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。特開平11-65021号段落番号0133の記載の溶剤を添加しても良い。各種の添加剤は、感光性層あるいは非感光性層のいずれか

に添加する。それらについてW098/36322号、EP803764A1号、特開平10-186567号、同10-18568号等を参考にすることができる。

#### 【0216】

##### 1 1) 塗布方式

本発明における熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、または米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Petert M. Schweizer著”LIQUID FILM COATING” (CHAPMAN & HALL社刊、1997年) 399頁から536頁記載のエクストルージョンコーティング、またはスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはエクストルージョンコーティングが用いられる。

#### 【0217】

##### 1 2) 包装材料

本発明の熱現像感光材料は、使用される前の保存時に写真性能の変質を防ぐため、あるいはロール状態の製品形態の場合にはカールしたり巻き癖が付くのを防ぐために、酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料で密閉包装するのが好ましい。酸素透過率は、25℃で $50 \text{ ml} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10 \text{ ml} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.0 \text{ ml} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。水分透過率は、 $10 \text{ g} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5 \text{ g} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1 \text{ g} / \text{atm} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。酸素透過率および／または水分透過率の低い包装材料の具体例としては、例えば特開平8-254793号、特開2000-206653号に記載されているものを利用することができる。

#### 【0218】

##### 1 3) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、W098/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-4376

6、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

#### 【 0 2 1 9 】

##### 1 4 ) カラー画像形成

本発明の熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平 7 - 1 3 2 9 5 号公報第 1 0 頁左欄 4 8 行目から 1 1 左欄 4 0 行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第 1 , 3 2 6 , 8 8 9 号明細書、米国特許第 3 , 4 3 2 , 3 0 0 号明細書、同第 3 , 6 9 8 , 9 0 9 号明細書、同第 3 , 5 7 4 , 6 2 7 号明細書、同第 3 , 5 7 3 , 0 5 0 号明細書、同第 3 , 7 6 4 , 3 3 7 号明細書及び同第 4 , 0 4 2 , 3 9 4 号明細書に例示されているものを使用できる。

多色カラー熱現像感光材料の場合、各画像形成層は、一般に、米国特許第 4,460,681号に記載されているように、各画像形成層の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

#### 【 0 2 2 0 】

##### 3 . 画像形成方法

## 3-1. 露光

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明のようにヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、従来はその感度が低くて問題であった。しかし、レーザー光のような高照度で書き込むことで低感度の問題も解消され、しかもより少ないエネルギーで画像記録できることがわかった。このような強い光で短時間に書き込むことによって目標の感度を達成することができる。

## 【0221】

特に最高濃度 ( $D_{max}$ ) を出すような露光量を与える場合、感光材料表面の好ましい光量は  $0.1 \text{ W/mm}^2 \sim 100 \text{ W/mm}^2$  である。より好ましくは  $0.5 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$  であり、最も好ましくは  $1 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$  である。

## 【0222】

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He-Ne}$ ,  $\text{He-Cd}$ )、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましく用いられるレーザーは、熱現像感光材料の分光増感色素などの光吸収ピーク波長に対応して決まるが、赤～赤外発光の  $\text{He-Ne}$  レーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光の  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He-Ne}$ ,  $\text{He-Cd}$  レーザー、青色半導体レーザーである。近年、特に、SHG (Second Harmonic Generator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。レーザー光のピーク波長は、 $300 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$  も好ましく、特に  $400 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$  が好ましい。赤～赤外レーザーでは、好ましいレーザー光のピーク波長は、 $600 \text{ nm} \sim 900 \text{ nm}$ 、好ましくは  $620 \text{ nm} \sim 850 \text{ nm}$  である。

## 【0223】



レーザー光は、高周波重畳などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

【 0 2 2 4 】

### 3-2. 熱現像

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。現像時間としては1～180秒が好ましく、10～90秒がさらに好ましい。

【 0 2 2 5 】

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数個の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。

【 0 2 2 6 】

このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押さえることもできる。

【 0 2 2 7 】

また、別の加熱方法として、米国特許第4, 460, 681号明細書及び同第4, 374, 921号明細書に示されるような裏面抵抗性加熱層 (back side resistive heating layer) を設け、通電することによって発熱させ、加熱することもできる。

【 0 2 2 8 】

### 3-3. システム

露光部および熱現像部を備えた医療用レーザーイメージャーとして富士メディカルドライイメージャーFM-DPLを挙げることができる。該システムは、Fuji Medical Review No. 8, page 39~55に記載されており、それらの技術を利用することができる。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士フィルムメディカル(株)が提案した「AD network」の中のレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0229】

#### 4. 本発明の用途

【0230】

本発明の高ヨウ化銀写真乳剤を用いた熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0231】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0232】

#### 実施例1.

##### 1. PET支持体の作成、および下塗り

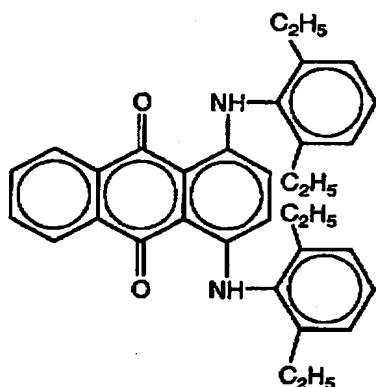
##### 1-1. 製膜

【0233】

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度 $IV = 0.66$  (フェノール/テトラクロルエタン=6/4 (重量比) 中 $25^{\circ}\text{C}$ で測定)のPETを得た。これをペレット化した後 $130^{\circ}\text{C}$ で4時間乾燥し、 $300^{\circ}\text{C}$ で溶融し下記構造の染料BBを0.04wt%含有させた。その後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が $175\mu\text{m}$ になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0234】

## 【化 39】



染料 B B

## 【0235】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\text{ kg/cm}^2$ で巻き取り、厚み175 $\mu\text{m}$ のロールを得た。

## 【0236】

## 1-2. 表面コロナ処理

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV $\cdot$ A $\cdot$ 分/ $\text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

## 【0237】

## 2. バック層塗布液の調製と塗布

830gのMEKを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemical社、CAB381-20)84.2g及びポリエステル樹脂(Bostic社、VitelPE2200B)4.5gを添加し溶解した。この溶解した液に、染料Bを0.30g添加し、さらにメタノール43.2gに溶解したフッ素系活性剤(旭硝子社、サーフロンKH40)4.5gとフ

ッ素系活性剤（大日本インク社、メガファック F 1 2 0 K）2. 3 g を添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、メチルエチルケトンに 1 重量% の濃度でディゾルバー型ホモジナイザーにて分散したシリカ（W. R. Grace 社、シロイド 6 4 X 6 0 0 0）7 5 g を添加、攪拌し、バック面の塗布液を調製した。

## 【 0 2 3 8 】

このように調整したバック面保護層塗布液を、支持体上に、乾燥膜厚が 3. 5  $\mu$  m になるように押し出しコーターにて塗布乾燥を行った。乾燥温度 1 0 0  $^{\circ}$ C、露天温度 1 0  $^{\circ}$ C の乾燥風を用いて 5 分間かけて乾燥した。

## 【 0 2 3 9 】

## 3. 画像形成層、中間層、および表面保護層

## 3-1. 塗布用材料の準備

## 【 0 2 4 0 】

## 1) ハロゲン化銀乳剤の調製

水 5 4 2. 9 m l に、フタル化ゼラチン 8 8. 3 g、P A O 化合物（ $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n - (\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{17} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m - \text{H}$ ； $m+n=5\sim 7$ ）の 1 0 % メタノール水溶液 1 0 m l、臭化カリウム 0. 3 2 g を添加溶解し 4 0  $^{\circ}$ C に保った中へ、0. 6 7 m o l / l の硝酸銀水溶液 6 5 9 m l と 1 リットルあたり 0. 7 0 3 m o l の K B r および 0. 0 1 3 m o l の K I を溶解した液とを特公昭 5 8 - 5 8 2 8 8 号、同 5 8 - 5 8 2 8 9 号に示される混合攪拌機を用い、p A g 8. 0 9 に制御しながら同時混合法により 4 分 4 5 秒を要して添加し核形成を行った。1 分後、0. 6 3 N の水酸化カリウム溶液 2 0 m l を添加した。6 分経過後、0. 6 7 m o l / l の硝酸銀水溶液 1 9 7 6 m l と 1 リットルあたり 0. 6 5 7 m o l の K B r、0. 0 1 3 m o l の水酸化カリウムおよび 3 0  $\mu$  m o l の六塩化イリジウム酸二カリウムを溶解した液とを、温度 4 0  $^{\circ}$ C、p A g 8. 0 9 に制御しながら、同時混合法により 1 4 分 1 5 秒かけて添加した。5 分間攪拌した後、3 8  $^{\circ}$ C に降温した。

## 【 0 2 4 1 】

これに、5 6 % 酢酸水溶液 1 8 m l を添加してハロゲン化銀乳剤を沈降させた

。沈降部分 2 リットルを残して上澄み液を取り除き、水 10 リットルを加え、攪拌後、再度ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。さらに、沈降部分 1.5 リットルを残し、上澄み液を取り除き、更に 10 リットルを加え、攪拌後、ハロゲン化銀乳剤を沈降させた。沈降部分 1.5 リットルを残し、上澄み液を取り除いた後、水 151 ml に無水炭酸ナトリウム 1.72 g 溶解した液を加え、55℃に昇温した。さらに 120 分攪拌した。最後に pH が 5.0 になるように調整し、銀量 1 mol 当たり 1161 g になるように水を加えた。

この乳剤は、平均粒子サイズ 40 nm、粒子サイズの変動係数 12%、[100] 面比率 92% のヨウ化銀含量が 2 モル% の単分散立方体沃臭化銀粒子であった。

#### 【0242】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38℃ に維持して、0.34 質量% の 1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5ml 加え、47℃ に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀 1 モルに対して  $7.6 \times 10^{-5}$  モル加え、そのあと pAg 5.5 に調製したあと 5 分後にテルル増感剤（ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）テルリド）を  $5.1 \times 10^{-4}$  モル/モル銀を加えて 84 分間熟成した。乳剤の pAg を 7.5 に調製したあと、N,N'-ジヒドロキシ-N"-ジエチルメラミンの 0.8 質量% メタノール溶液 1.3ml を加え、さらに 4 分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀 1 モル当たり  $4.8 \times 10^{-3}$  モル及び 1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀 1 モルに対して  $5.4 \times 10^{-3}$  モル添加した。これを乳剤 3（比較乳剤）とした。

#### 【0243】

上記の様に乳剤 3 の調製と同様な方法で用いる KBr と KI の濃度を変えることと仕込温度をコントロールすることによって以下に示すハロゲン組成と粒子サイズの乳剤 1、乳剤 2 を調製した。

#### 【0244】

乳剤 1	沃化銀 100 モル%	AgI <sub>100</sub>	粒子サイズ 40 nm
乳剤 2	沃化銀 90 モル%	AgBr <sub>10</sub> I <sub>90</sub>	粒子サイズ 40 nm

乳剤3 沃化銀2モル%

AgBr<sub>98</sub>I<sub>2</sub> 粒子サイズ40nm

【0245】

## 2) 粉末有機銀塩調製

4720mlの純水にベヘン酸0.3776モル、アラキジン酸0.2266モル、ステアリン酸0.1510モルを添加し80℃で溶解した後、1.5Nの水酸化ナトリウム水溶液540.2mlを添加し、濃硝酸6.9mlを加えた後、55℃に冷却して有機酸ナトリウム溶液を得た。上記の有機酸ナトリウム溶液の温度を55℃に保ったまま、上記ハロゲン化銀乳剤1、2、3、4をそれぞれ45.3gと純水450mlを添加し、IKA JAPAN社製ホモジナイザー(ULTRA-TURRAXT-25)により13200rpm(機械振動周波数として21.1KHz)にて5分間攪拌した。次に、1mol/lの硝酸銀溶液702.6mlを2分間かけて添加し、10分間攪拌し、有機銀塩分散物を得た。その後、得られた有機銀塩分散物を水洗容器に移し、脱イオン水を加えて攪拌後、静置させて有機銀塩分散物を浮上分離させ、下方の水溶性塩類を除去した。その後、排水の電導度が2μS/cmになるまで脱イオン水による水洗、排水を繰り返し、遠心脱水を実施した後、40℃にて重量減がなくなるまで酸素分圧容量10%の温風で循環乾燥機にて乾燥を行い、感光性ハロゲン化銀を含む粉末有機銀塩を得た。

【0246】

## 3) 感光性ハロゲン化銀を含む有機銀塩の分散物の調製

ポリビニルブチラール粉末(Monsant社 Butvar B-79)14.57gをメチルエチルケトン(MEK)1457gに溶解し、VMA-GETZMANN社製ディゾルバーDISPERMAT CA-40M型にて攪拌しながら上記の粉末有機銀塩500gを徐々に添加して十分に混合しスラリー状とした。

【0247】

上記スラリーをエスエムテ社製GM-2型圧力式ホモジナイザーで、2パス分散することにより感光性乳剤分散液を調製した。この際、1パス時の処理圧は280kg/cm<sup>2</sup>であり、2パス時の処理圧は560kg/cm<sup>2</sup>とした。

## 【0248】

## 4) 感光層塗布液1~23の調製

上記の感光性ハロゲン化銀を含む有機銀塩の有機溶剤への再分散物507gを13℃で15分間攪拌し、10質量%のピリジニウムブロマイド過臭化物(PHP)メタノール溶液3.9mlを添加した。2時間攪拌後、72質量%の臭化カルシウムのメタノール溶液5.2mlを添加した。攪拌を30分続けた後、Butvar B-79を117g添加した。さらに30分攪拌した後、還元剤として1,1-ビス(2-ヒドロキシー-3,5-ジメチルフェニル)-2-メチルプロパンを27.3g添加し、さらに15分間攪拌を続けた。その後、増感色素-1をハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ モル加え、15分間攪拌した。続いて、1.39gのDesmodur N3300(モーベイ社、脂肪族イソシアネート)を12.3gもMEKに溶解した液を添加し、さらに15分間攪拌し、その後、21℃で15分間加熱した。

## 【0249】

この分散液100gに2-トリブロモメチルスルホニルピリジン塗布銀量1モル当たり0.03モル、水素結合性化合物-1を還元剤と等モル、現像促進剤-1を塗布銀量1モル当たり $5.0 \times 10^{-3}$ モル、本発明の一般式(1)の化合物、ラクトン化合物、またはその他の増感剤(表1に種類と添加量を記載)を加え、2.2gの4-クロロベンゾフェノン-2-カルボン酸、0.47gの2-クロロ安息香酸および0.47gの5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールを添加し、21℃で1時間攪拌した。次いで、0.368gのフタラジン、0.123gのテトラクロロフタル酸および2gの染料-1を添加し、画像形成層塗布液を完成させた。

## 【0250】

## 5) 表面保護層塗布液の調製

MEK 865gを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート(Eastman Chemical社、CAB171-15)96g、ポリメチルメタクリル酸(ローム&ハース社、パラロイドA-21)4.5g、1,3-ジ(ビニルスルフォニル)-2-プロパノール1.5g、ベンゾトリアゾール1.0g、

フッ素系活性剤（旭硝子社、サーフロンKH40）1.0gを添加し溶解した後、13、6重量%のセルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB171-15）と9重量%の炭酸カルシウム（Specialty Minerals社、Super-Pflex200）をMEKにディゾルバー型ホモジナイザーにて8000rpmで30分間分散したもの30gを添加して攪拌し、表面保護層塗布液を調製した。

## 【0251】

## 6) バック層塗布液の調製、及び塗布

830gのMEKを攪拌しながら、セルロースアセテートブチレート（Eastman Chemical社、CAB381-20）84.2g及びポリエステル樹脂（Bostic社、VitelPE2200B）4.5gを添加し溶解した。この溶解した液に、染料Bを0.30g添加し、さらにメタノール43.2gに溶解したフッ素系活性剤（旭硝子社、サーフロンKH40）4.5gとフッ素系活性剤（大日本インク社、メガファックF120K）2.3gを添加して、溶解するまで十分に攪拌を行った。最後に、メチルエチルケトンに1重量%の濃度でディゾルバー型ホモジナイザーにて分散したシリカ（W. R. Grace社、シロイド64X6000）75gを添加、攪拌し、バック層塗布液を調製した。

## 【0252】

このように調整したバック層塗布液を、支持体上に、乾燥膜厚が3.5 $\mu$ 抑になるように押し出しコーターにて塗布乾燥を行った。乾燥温度100℃、露点温度10℃の乾燥風を用いて5分間かけて乾燥した。

## 【0253】

## 3-2. 熱現像感光材料の作成

感光層塗布液1~23と表面保護層塗布液を押し出しコーターで、バック層を塗布した支持体のバック層とは反対の面に同時重層塗布することにより、熱現像感光材料1~23を作製した。塗布は、感光層は塗布銀量1.9g/m<sup>2</sup>、表面保護層は乾燥膜厚で2.5 $\mu$ mになるようにして行った。その後、乾燥温度75℃、露点温度10℃の乾燥風を用いて、10分間乾燥した。



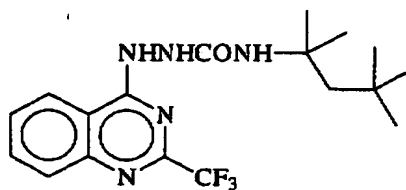
【 0 2 5 4 】

以下、実施例で用いた化合物を示す。

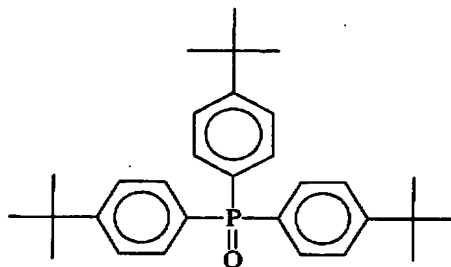
【 0 2 5 5 】

【化 40】

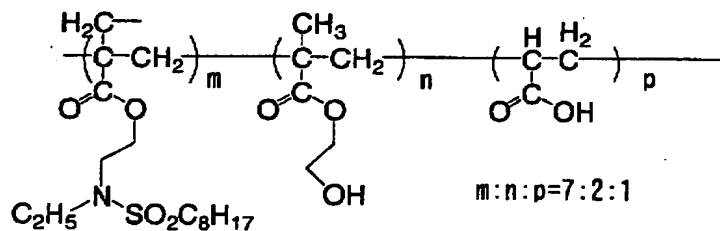
現像促進剤－1



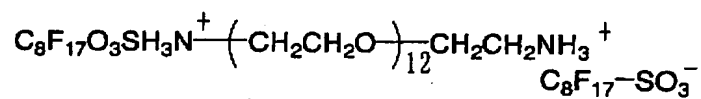
水素結合性化合物－1



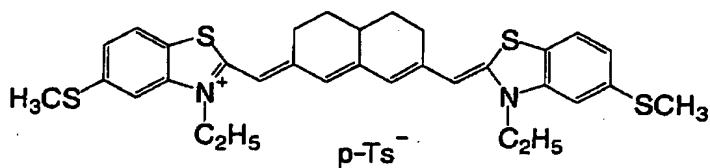
フッ素系高分子界面活性剤C



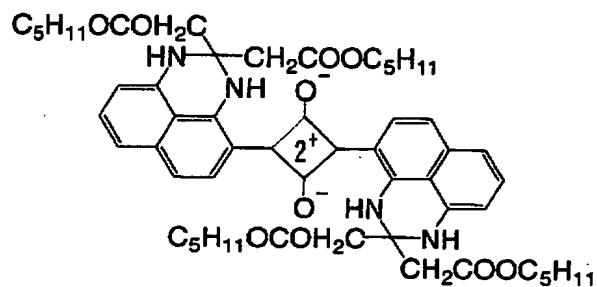
帯電防止剤C



増感色素－1



染料1



【0256】

3-3. 露光及び現像処理

高周波重量にて波長800nm～820nmの縦マルチモード化された半導体レーザーを露光源とした露光機を試作し、上記の作成した試料No. 1～No.

26の画像形成層面側から、この露光機によりレーザー走査による露光を与えた。この際に、感光材料の露光面への走査レーザー光の入射角度を75度として画像を記録した。その後、ヒートドラムを有する自動現像機を用いて感光材料の保護層とドラム表面が接触するようにして、124℃で15秒熱現像し、得られた画像の評価を濃度計で行った。その際、露光及び現像した部屋は23℃、50%RHであった。

【0257】

(感度)

カブリ+1.0の黒化濃度を与える露光量の逆数で感度を表し、試料1の感度を100としてそれに対する相対値で示した。

(Dmin)

非画像部の濃度をマクベス濃度計により測定した。

【0258】

(経時保存性)

作成した試料を半切サイズに切断し、25℃40%RHの環境下で以下の包装材料に包装したのち、50℃に昇温して1週間保管した後、写真性能を評価した。

包装材料

PET10 $\mu$ /PE20 $\mu$ /アルミ箱 $\mu$ /Ny15 $\mu$ /カーボン3%を含むポリエチレン50 $\mu$ のラミネート材料で次の特性を有する。

酸素透過率: 0.02ml/atm $\cdot$ m<sup>2</sup> $\cdot$ day 25℃

水分透過率: 0.10g/atm $\cdot$ m<sup>2</sup> $\cdot$ day 25℃

上記条件で保存した時の感度(S<sub>2</sub>)を測定して保存前への感度(S<sub>1</sub>)に対しての変化( $\Delta S$ )をもって経時保存性とした。 $\Delta S$ は絶対値が小さいほど経時保存性が優れている。

$$\Delta S = S_1 - S_2$$

【0259】

(熱現像後の画像保存性：プリントアウトの評価)

本発明の熱現像感光材料を熱現像して得られた画像サンプルを、30℃70%の環境下で1000ルクスの蛍光灯下に7日間曝光した後、未露光の部分の光学濃度を測定した。このときの光学濃度をDmin2とし、蛍光灯下に曝す前のDminとの差(ΔDmin)を算出した。

$$\Delta D_{min} = D_{min2} - D_{min}$$

Dminの増加は少ない程画像保存性が優れている。

【0260】

【表 1】

熱現像 感光 材料	ハロゲン化銀乳剤		種類	添加量 (モル/Agモル)	写真性		経時 保存性 ( $\Delta$ S)	熱現像後の 画像保存性 ( $\Delta$ Dmin)	備考
	乳剤 No.	ハロゲン 組成			感度	Dmin			
1	乳剤1	Ag100	—	—	100	0.18	50	0.01	比較例
2	"	"	一般式(1)No.1-1	$3 \times 10^{-3}$	480	0.17	18	0.00	本発明
3	"	"	一般式(1)No.1-2	$3 \times 10^{-3}$	520	0.16	15	0.00	"
4	"	"	ラクトンNo.2-2	$5 \times 10^{-3}$	500	0.16	21	0.00	"
5	"	"	ラクトンNo.2-15	$3 \times 10^{-3}$	495	0.17	20	0.00	"
6	"	"	ラクトンNo.3-1	$5 \times 10^{-3}$	470	0.17	18	0.00	"
7	"	"	一般式(4)No.1	$3 \times 10^{-3}$	460	0.17	20	0.00	"
8	"	"	一般式(4)No.14	$1 \times 10^{-3}$	505	0.16	15	0.00	"
9	"	"	一般式(5)No.1-49	$5 \times 10^{-3}$	510	0.16	10	0.00	"
10	乳剤2	AgBr <sub>100</sub>	一般式(1)No.1-1	$3 \times 10^{-3}$	432	0.17	20	0.00	"
11	"	"	一般式(1)No.1-2	$3 \times 10^{-3}$	486	0.16	17	0.00	"
12	"	"	ラクトンNo.2-2	$5 \times 10^{-3}$	450	0.16	23	0.00	"
13	"	"	ラクトンNo.2-2	$3 \times 10^{-3}$	456	0.17	22	0.00	"
14	"	"	ラクトンNo.3-1	$5 \times 10^{-3}$	423	0.17	20	0.00	"
15	"	"	一般式(4)No.1	$3 \times 10^{-3}$	414	0.17	22	0.00	"
16	"	"	一般式(4)No.14	$1 \times 10^{-3}$	456	0.16	17	0.00	"
17	"	"	一般式(5)No.1-49	$5 \times 10^{-3}$	459	0.16	11	0.00	"
18	乳剤3	AgBr <sub>90</sub> I <sub>10</sub>	—	—	250	0.20	20	0.15	比較例
19	"	"	一般式(1)No.1-1	$3 \times 10^{-3}$	265	0.22	19	0.18	"
20	"	"	一般式(1)No.1-2	$3 \times 10^{-3}$	272	0.23	17	0.20	"
21	"	"	ラクトンNo.2-2	$5 \times 10^{-3}$	265	0.23	22	0.19	"
22	"	"	ラクトンNo.2-15	$3 \times 10^{-3}$	255	0.24	23	0.22	"
23	"	"	ラクトンNo.3-1	$5 \times 10^{-3}$	252	0.22	21	0.20	"
24	"	"	一般式(4)No.1	$3 \times 10^{-3}$	255	0.23	18	0.18	"
25	"	"	一般式(4)No.14	$1 \times 10^{-3}$	260	0.22	19	0.21	"
26	"	"	一般式(5)No.1-49	$5 \times 10^{-3}$	272	0.21	15	0.22	"

【0261】

得られた結果は表1に示す。この結果が示すように本発明の熱現像感光材料は、高感度で、経時保存性が良好でかつ熱現像の画像保存性の良好であった。特に

、本発明の一般式(1)の化合物、ラクトン化合物、および吸着基と有する還元性化合物は、ヨウ化銀含量の低い乳剤3では、かぶりの増大、画像保存性の悪化を引起すのに対して、高ヨウ化銀含率の乳剤1および乳剤2においては、このような弊害がない上、良好な画像保存性を維持して、高感度化を達成する極めて優れた効果を有することがわかった。

## 【0262】

## 実施例2

## 1) 感光層塗布液の調製

実施例1に示したように、乳剤1～3を含む有機銀塩の分散物のそれぞれ50gに、窒素気流下で攪拌しながら、MEKを100g加え、24℃に保温した。下記のかぶり防止剤1の10質量%メタノール溶液を2.5ml添加して15分間攪拌した。下記の色素吸着助剤と酢酸カリウムの1:5質量混合比で色素吸着助剤が20質量%である溶液を1.8ml加え、15分攪拌した。次に、増感色素-2をハロゲン化銀1モル当たり $1.0 \times 10^{-3}$ モル、4-クロロ-2-ベンゾイル安息香酸、および強色増感剤の5-メチル-2-メルカプトベンズイミダゾールの混合溶液(混合比率=質量で25:2、合計3.0質量%メタノール溶液)を7ml、2-トリブロモメチルスルホニルキノリンを塗布銀量1モル当たり0.03モル、および、本発明の一般式(1)の化合物、ラクトン化合物、またはその他の増感剤(表2に種類と添加量を記載)を加え、1時間攪拌した後、温度を13℃まで下げさらに30分攪拌をした。13℃に保ったまま、ポリビニルブチラールを48g添加して十分に溶解させてから以下の添加物を加えた。これらの操作は全て窒素気流下で行った。

## 【0263】

フタラジン	1.5g
テトラクロロフタル酸	0.5g
4-メチルフタル酸	0.5g
かぶり防止剤-2	0.9g
水素結合性化合物-1	0.67g
現像促進剤-1	0.046g

現像促進剤-2

0.039 g

染料 2

2.0 g

還元剤 (1, 1-ビス (2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル) -2-  
メチルプロパン) 15 g

デスモデュール N3300 (モーベイ社、脂肪族イソシアネート)

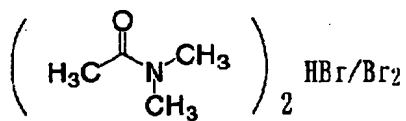
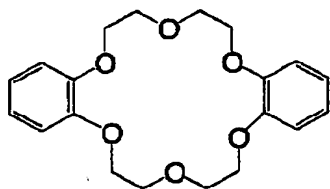
1.10 g

【0264】

【化41】

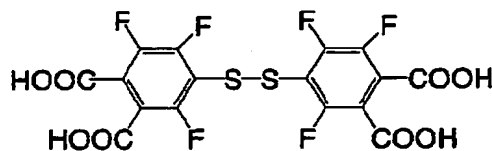
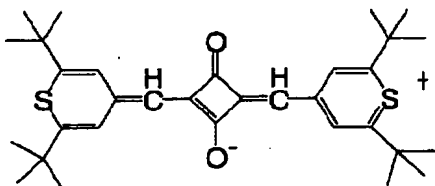
色素吸着助剤

かぶり防止剤1

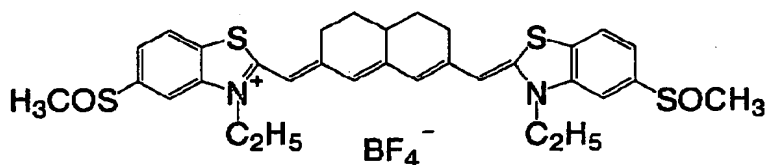


染料 2

かぶり防止剤2



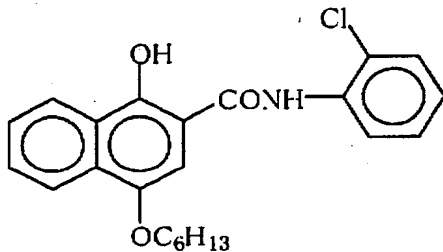
増感色素-2



【0265】

【化 4 2】

(現像促進剤 - 2)



【0266】

4) 塗布

画像形成層：実施例 1 における支持体と同じ支持体に、上記の画像形成層塗布液を塗布銀量が  $1.8 \text{ g/m}^2$ 、バインダーのポリビニルブチラールが  $8.5 \text{ g/m}^2$  になるように塗布した。

表面保護層：下記の塗布液を湿潤塗布厚みが  $100 \mu\text{m}$  になるように塗布した。

【0267】

アセトン	175 ml
2-プロパノール	40 ml
メタノール	15 ml
セルロースアセテート	8 g
フタラジン	1.5 g
4-メチルフタラジン	0.72 g
テトラクロロフタル酸	0.22 g
テトラクロロフタル酸無水物	0.5 g

平均粒子サイズ  $4 \mu\text{m}$  の単分散シリカ (変動係数 20%)

バインダーに対して 1 質量%

実施例 1 に同じフッ素系高分子界面活性剤 0.5 g

【0268】

2) 露光、および熱現像処理



露光、および熱現像は実施例1と同様に行った。

実施例1と同様に得られた画像の性能を測定し、結果を表2に示した。

【0269】

【表2】

熱現像 感光 材料	ハロゲン化銀乳剤 組成		一般式(1)、 $\beta$ ラクトンなどの本発明の増感剤 種類	添加量 (モル/Agモル)	写真性		経時 保存性 ( $\Delta$ S)	熱現像後の 画像保存性 ( $\Delta$ Dmin)	備考
	乳剤1	乳剤2			感度	Dmin			
2-1	乳剤1	AgI <sub>100</sub>	—	—	100	0.20	70	0.01	比較例
2-2	"	"	一般式(1)No.1-1	3×10 <sup>-3</sup>	450	0.19	38	0.00	本発明
2-3	"	"	一般式(1)No.1-2	3×10 <sup>-3</sup>	480	0.18	35	0.00	"
2-4	"	"	ラクトンNo.2-2	5×10 <sup>-3</sup>	470	0.18	41	0.00	"
2-5	"	"	ラクトンNo.2-15	3×10 <sup>-3</sup>	465	0.19	40	0.00	"
2-6	"	"	ラクトンNo.3-1	5×10 <sup>-3</sup>	440	0.19	38	0.00	"
2-7	"	"	一般式(4)No.1	3×10 <sup>-3</sup>	430	0.19	40	0.00	"
2-8	"	"	一般式(4)No.14	1×10 <sup>-3</sup>	475	0.18	35	0.00	"
2-9	"	"	一般式(5)No.1-49	5×10 <sup>-3</sup>	480	0.18	40	0.00	"
2-10	乳剤2	AgBr <sub>100</sub>	一般式(1)No.1-1	3×10 <sup>-3</sup>	402	0.19	40	0.00	"
2-11	"	"	一般式(1)No.1-2	3×10 <sup>-3</sup>	436	0.18	37	0.00	"
2-12	"	"	ラクトンNo.2-2	5×10 <sup>-3</sup>	420	0.18	43	0.00	"
2-13	"	"	ラクトンNo.2-2	3×10 <sup>-3</sup>	426	0.19	42	0.00	"
2-14	"	"	ラクトンNo.3-1	5×10 <sup>-3</sup>	393	0.19	40	0.00	"
2-15	"	"	一般式(4)No.1	3×10 <sup>-3</sup>	384	0.19	42	0.00	"
2-16	"	"	一般式(4)No.14	1×10 <sup>-3</sup>	426	0.18	37	0.00	"
2-17	"	"	一般式(5)No.1-49	5×10 <sup>-3</sup>	426	0.18	31	0.00	"
2-18	乳剤3	AgBr <sub>100</sub>	—	—	220	0.22	5	0.18	比較例
2-19	"	"	一般式(1)No.1-1	3×10 <sup>-3</sup>	235	0.24	39	0.21	"
2-20	"	"	一般式(1)No.1-2	3×10 <sup>-3</sup>	242	0.25	37	0.23	"
2-21	"	"	ラクトンNo.2-2	5×10 <sup>-3</sup>	235	0.25	42	0.22	"
2-22	"	"	ラクトンNo.2-15	3×10 <sup>-3</sup>	225	0.26	43	0.25	"
2-23	"	"	ラクトンNo.3-1	5×10 <sup>-3</sup>	222	0.24	41	0.23	"
2-24	"	"	一般式(4)No.1	3×10 <sup>-3</sup>	225	0.25	38	0.21	"
2-25	"	"	一般式(4)No.14	1×10 <sup>-3</sup>	230	0.24	39	0.24	"
2-26	"	"	一般式(5)No.1-49	5×10 <sup>-3</sup>	242	0.23	35	0.25	"

【0270】

本発明の試料は、実施例1と同様にレーザー露光に対して高い感度を有し、か

つかぶりが少なく、画像保存性が極めて良好であった。

【 0 2 7 1 】

### 実施例 3

実施例 1 において増感色素 - 1 を除き、その他は同様にして熱現像感光材料 3 - 1 ~ 3 - 2 3 を作成した。

得られた試料を 4 1 0 n m にピークを有する光干渉フィルターを介して、ステップウェッジを通して発光時間  $10^{-6}$  秒のキセノンフラッシュ光で露光した。この露光条件は、青色半導体レーザーに対応した性能を評価できる条件である。

露光後、実施例 1 と同様にヒートドラムを有する自動現像機を用いて感光材料の保護層とドラム表面が接触するようにして、1 2 4 °C で 1 5 秒熱現像した。

実施例 1 と同様に評価した結果を表 3 に示した。

【 0 2 7 2 】

【表 3】

熱現像 感光 材料	ハロゲン化銀乳剤		一般式(1)、 $\beta$ ラクトンなどの本発明の増感剤 種類	添加量 (モル/Agモル)	写真性		経時 保存性 ( $\angle$ S)	熱現像後の 画像保存性 ( $\angle$ Dmin)	備考
	乳剤 No.	組成			感度	Dmin			
3-1	乳剤1	AgI <sub>100</sub>	—	—	100	0.18	80	0.01	比較例
3-2	"	"	一般式(1)No.1-1	3×10 <sup>-3</sup>	510	0.17	13	0.00	本発明
3-3	"	"	一般式(1)No.1-2	3×10 <sup>-3</sup>	550	0.16	10	0.00	"
3-4	"	"	ラクトンNo.2-2	5×10 <sup>-3</sup>	530	0.16	16	0.00	"
3-5	"	"	ラクトンNo.2-15	3×10 <sup>-3</sup>	525	0.7	15	0.00	"
3-6	"	"	ラクトンNo.3-1	5×10 <sup>-3</sup>	500	0.17	13	0.00	"
3-7	"	"	一般式(4)No.1	3×10 <sup>-3</sup>	490	0.17	15	0.00	"
3-8	"	"	一般式(4)No.14	1×10 <sup>-3</sup>	535	0.18	10	0.00	"
3-9	"	"	一般式(5)No. 1-49	5×10 <sup>-3</sup>	540	0.16	5	0.00	"
3-10	乳剤2	AgBr <sub>100</sub>	一般式(1)No.1-1	3×10 <sup>-3</sup>	462	0.17	15	0.00	"
3-11	"	"	一般式(1)No.1-2	3×10 <sup>-3</sup>	498	0.16	12	0.00	"
3-12	"	"	ラクトンNo.2-2	5×10 <sup>-3</sup>	480	0.16	18	0.00	"
3-13	"	"	ラクトンNo.2-2	3×10 <sup>-3</sup>	486	0.17	17	0.00	"
3-14	"	"	ラクトンNo.3-1	5×10 <sup>-3</sup>	453	0.17	15	0.00	"
3-15	"	"	一般式(4)No.1	3×10 <sup>-3</sup>	444	0.17	17	0.00	"
3-16	"	"	一般式(4)No.14	1×10 <sup>-3</sup>	486	0.16	12	0.00	"
3-17	"	"	一般式(5)No. 1-49	5×10 <sup>-3</sup>	489	0.16	6	0.00	"
3-18	乳剤3	AgBr <sub>100</sub> I <sub>2</sub>	—	—	200	0.2	25	0.15	比較例
3-19	"	"	一般式(1)No.1-1	3×10 <sup>-3</sup>	215	0.22	24	0.18	"
3-20	"	"	一般式(1)No.1-2	3×10 <sup>-3</sup>	222	0.23	22	0.20	"
3-21	"	"	ラクトンNo.2-2	5×10 <sup>-3</sup>	215	0.23	27	0.19	"
3-22	"	"	ラクトンNo.2-15	3×10 <sup>-3</sup>	205	0.24	28	0.22	"
3-23	"	"	ラクトンNo.3-1	5×10 <sup>-3</sup>	202	0.22	28	0.20	"
3-24	"	"	一般式(4)No.1	3×10 <sup>-3</sup>	205	0.23	23	0.18	"
3-25	"	"	一般式(4)No.14	1×10 <sup>-3</sup>	210	0.22	24	0.21	"
3-26	"	"	一般式(5)No. 1-49	5×10 <sup>-3</sup>	222	0.21	20	0.22	"

【0273】

本発明の試料は、青色レーザー露光に対して高い感度を有し、かつかぶりが少なく、画像保存性が極めて良好であった。

【0274】

【発明の効果】

レーザー露光用に高い感度を有し、画像保存安定性に優れた熱現像感光材料が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の課題は、レーザー露光用に十分な感度を有し、迅速に現像でき高い画像濃度が得られ、画像の光堅牢性（耐プリンアウト性）が良く、かつ保存安定性に優れた熱現像感光材料を提供し、およびそれを用いた画像形成方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 支持体の一方面上に、少なくとも、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、銀イオンのための還元剤、及びバインダーを含有し、有機溶媒を用いて塗布される熱現像感光材料において、1) 該感光性ハロゲン化銀がヨウ化銀含有率が40モル%以上100モル%以下であり、平均粒子サイズが5nm以上80nm以下であり、かつ、2) 一般式(1)で表される化合物、またはβ-ラクタム環を有する化合物、もしくはハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物またはその前駆体の少なくとも一つを含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社